

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G02B 5/30

C08J 5/18 //C08L35: 00 33: 18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00802726.9

[43] 公开日 2002 年 2 月 20 日

[11] 公开号 CN 1337009A

[22] 申请日 2000.11.10 [21] 申请号 00802726.9

[30] 优先权

[32]1999.11.12 [33]JP [31]322448/1999

[32]2000.3.30 [33]JP [31]094903/2000

[32]2000.3.30 [33]JP [31]094904/2000

[32]2000.4.28 [33]JP [31]131450/2000

[32]2000.4.28 [33]JP [31]131451/2000

[32]2000.5.26 [33]JP [31]156808/2000

[32]2000.5.30 [33]JP [31]160251/2000

[32]2000.5.31 [33]JP [31]163414/2000

[32]2000.5.31 [33]JP [31]163415/2000

[32]2000.7.28 [33]JP [31]229765/2000

[86] 国际申请 PCT/JP00/07982 2000.11.10

[87] 国际公布 WO01/37007 日 2001.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.12

[71] 申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 藤井贞男 疋田敏彦 田中滋

川端裕辅 淡路弘

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 蹇 炜

权利要求书 3 页 说明书 62 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 透明薄膜

[57] 摘要

一种薄膜,包括热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B,热塑性树脂 A 在该树脂支链具有取代或未取代的酰亚胺基,热塑性树脂 B 在该树脂支链具有取代或未取代的苯基和腈基。该薄膜具有 0 至 1000nm 的延迟值、85% 或更大的透光度和 2% 或更小的雾度。

权 利 要 求 书

1、一种透明薄膜，包括：

(A) 热塑性树脂，在该树脂支链具有取代或未取代的酰亚胺基；

(B) 热塑性树脂，在该树脂支链具有取代或未取代的苯基和腈基；

其中，该薄膜的延迟值是从 0 至 1000nm，

该薄膜的透光度等于或大于 85%，该薄膜的雾度等于或小于 2%。

2、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，热塑性树脂 A 包括烯烃重复单元，及在该树脂支链具有取代或未取代的酰亚胺基的重复单元。

3、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，该延迟值小于 20nm。

4、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，该延迟值等于或大于 20nm。

5、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，该薄膜的调整延迟值等于或小于 300nm。

6、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，该薄膜为拉伸薄膜。

7、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，在该薄膜之平面中的至少一个方向上，该薄膜的耐折度等于或大于 30 次。

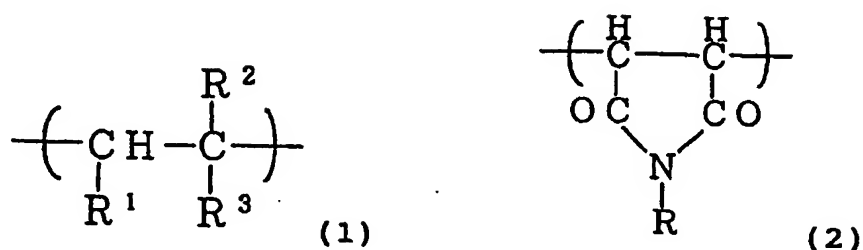
8、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，在该薄膜之平面中的至少一个方向上，该薄膜的撕裂扩展强度等于或大于 150gf/mm。

9、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，在该薄膜的至少一个表面上的表面能等于或大于 50dyne/cm。

10、根据权利要求 3 所述的薄膜，其中，在该薄膜的厚度方向上，该薄膜的延迟等于或小于 50nm。

11、根据权利要求 1 所述的薄膜，其中，热塑性树脂 A 包括由

以下之分子式 (1) 表示的重复单元, 及由以下之分子式 (2) 表示的另一重复单元:



(其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地表示氢原子或含有 1 至 8 个碳原子的烷基, R 表示含有 1 至 18 个碳原子的烷基或含有 3 至 12 个碳原子的环烷基), 及

其中, 相对于该薄膜中全部树脂的重量, 热塑性树脂 A 的含量按重量计为 50 至 90%。

12、根据权利要求 1 所述的薄膜, 其中, 热塑性树脂 B 含有取代或未取代的丙烯腈重复单元以及取代或未取代的苯乙烯重复单元,

取代或未取代的丙烯腈重复单元按热塑性树脂 B 的重量计为 20 至 50%, 及

取代或未取代的苯乙烯重复单元按热塑性树脂 B 的重量计为 50 至 80%。

13、一种用于制造根据权利要求 1 所述薄膜的方法, 该方法包括以下步骤:

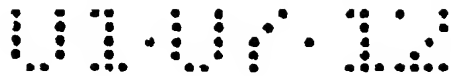
将含有热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的溶液在承载体上进行流动展开; 及

干燥该溶液。

14、一种椭圆形偏振片, 包括根据权利要求 4 所述延迟薄膜和偏振片, 其中, 该薄膜和该偏振片被叠压。

15、一种圆形偏振片，包括根据权利要求 4 所述延迟薄膜和偏振片，其中，该薄膜和该偏振片被叠压。

16、一种偏振片，包括偏振器和保护该偏振器之至少一个面的保护薄膜，其中，该保护薄膜是根据权利要求 1 所述的薄膜。



说明书

透明薄膜

技术领域

本发明涉及一种透明光学薄膜。更具体地说，本发明涉及一种具有极好的光学特性并适用于各种光学应用的薄膜。具体来说，一方面，本发明涉及一种延迟薄膜，另一方面，本发明涉及一种基本上没有延迟（retardation）的薄膜。这种基本上没有延迟的薄膜可用作偏振器保护薄膜或类似物。

背景技术

常规技术

近来，电子装置变得越来越小。具有代表性的产品如笔记本电脑、文字处理器、手机以及个人数字助理产品等，在这样的电子装置中，经常采用具有重量轻、体积小之优点的液晶显示器。在液晶显示装置中使用各种薄膜（如偏振薄膜）来保证显示质量。在一些应用装置中，如个人数字助理产品或手机中，实际上采用一种塑料液晶显示装置，它使用一种树脂薄膜来替代玻璃基片。

在偏振光处理器件（如液晶显示器件）中使用的树脂薄膜，不仅要求光学透明性而且还要求光学均匀性。在塑料液晶显示装置中使用薄膜基片的情况下，由薄膜基片的双折射和厚度之产物所表现出的延迟，不仅要求要小，而且要求受外力作用时延迟不可能被改变。

对于树脂薄膜，已发现该薄膜中树脂分子的偏振和调整涉及到延迟。要得到延迟小的薄膜需使用偏振小的树脂。而且，生产这种

薄膜要以尽可能抑制分子调整为条件。

一般而言，工程塑料树脂如聚碳酸酯、多芳基化合物、聚砜、聚醚砜、以及纤维素如三乙酰纤维素等，都被认为是用于薄膜的树脂。当用这些树脂来生产薄膜时，有多种应力施加在成型薄膜上。应力的产生是由于：用于融化树脂流动的反压、溶剂干燥时树脂的收缩、或树脂的热缩、薄膜传送时的张力或类似原因。应力引起薄膜中的分子排序调整，所以薄膜中很可能存在延迟。

为解决上述问题，人们已尝试使用具有小偏振的树脂来获得薄膜。例如尝试使用一种烯烃类树脂来生成薄膜，如典型的是环烯树脂。

延迟薄膜的运用范围正日益广泛。随着这种薄膜越来越广泛的使用，对延迟薄膜的性能要求也更高。延迟的波长相关性已作为一个特别重要的特性受到关注。延迟的波长相关性通常被定义成 $\text{Re}(400) / \text{Re}(550)$ ，其中， $\text{Re}(400)$ 表示用波长为 400nm 的单色光测量的薄膜之延迟， $\text{Re}(500)$ 表示用波长为 550nm 的单色光测量的薄膜之延迟。在此，将由 $\text{Re}(400) / \text{Re}(550)$ 定义的值称为波长相关性，除非另有规定。

例如，在 STN（超扭曲向列型）液晶显示装置中，对延迟薄膜要求适宜的波长相关性，用于色彩补偿。

另一方面，四分之一波片或二分之一波片中使用的薄膜要求具有与相对于可见光所有波长的四分之一或二分之一波长相对应的延迟。但是，常规的聚碳酸酯延迟薄膜具有 1.16 的较大波长相关性和 1400 的较大调整延迟（后文将作描述）。换言之，偏振量的变化取决波长。假定这种波长相关性大的延迟薄膜用在反射型 TFT（薄膜晶体管）液晶显示装置中，那么，当该液晶显示装置在显示黑色时，其对比度非常差。

本发明拟解决的问题

工程塑料树脂薄膜（如上述的聚碳酸酯）都有延迟。因此，就需要采用特殊的处理来降低所保持的延迟，例如对这种薄膜进行加热和韧化。

甚至在以此种方法来生产已降低了延迟的薄膜时，往往又会出现一个延迟，因为随后的薄膜处理会导致分子排序调整。例如，在薄膜与偏振片相互叠压成型时，偏振片时常会变形。若偏振片变形便产生应力。应力引起分子调整变化，导致出现延迟。因此，上述薄膜需小心处理。尽管处理过程细致，但是不利的是成品率（即最终产品具有小延迟的概率）还是较低。

众所周知，尤其是当上述薄膜用作偏振器保护薄膜时，偏振器收缩产生的应力会导致出现薄膜并不需要的延迟。该延迟对偏振薄膜的偏振性能具有不利的影响。

可采用多种生产方法来生产上述薄膜。方法之一是溶剂流铸方法。采用溶剂流铸法生产的薄膜其平面的延迟较小。但是，由于分子调整变化产生的双折射，溶剂流铸法生产的薄膜在其厚度方向上的延迟较大，所以，薄膜的视角特性有可能不利地降低。

另一方法是，通过拉伸可以获得延迟薄膜。通过拉伸获得延迟薄膜时，由于拉伸装置产生的张力有细微变化，从而引起延迟的变化。而且，当通过拉伸所获得的延迟薄膜被叠压在偏振器或类似物时，由于叠压产生的张力，其延迟可能发生变化。这样也就不可能保持所要求的值。而且，由于例如叠压之后偏振片的收缩，可能产生应力，因此延迟值可能发生不利的变化。

而且，延迟的波长相关性只取决于延迟薄膜的材料。所要求的波长相关性随应用的不同而各异。要获得不同波长相关性，需选择不同的材料。所以，不利的是，对于一种要求不同波长相关性的应用，需要找到一种新材料。

而且，上述薄膜还经常被叠压在玻璃或另外的薄膜上。但是，对于由偏振小的树脂（如烯烃类树脂）制成的薄膜，这种薄膜的附着强度差。所以此类薄膜经常需用特殊的粘合剂。而且还经常需要对这种薄膜做表面处理。

发明内容

解决问题的手段

本发明者通过努力研究以解决上述问题，结果本发明者发现，使用具有特殊结构和成分的聚合物成分便能够解决以上问题。现已发现的是，这种聚合物的薄膜中不太可能产生延迟，而且通过调整该聚合物的成分比可以控制所获得之薄膜的延迟和波长相关性，从而完成了本发明。

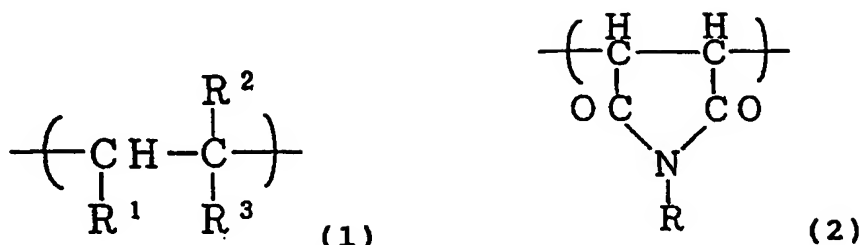
根据本发明提供的一种透明薄膜，它包括：（A）一种热塑性树脂，在该树脂的支链上有一取代或非取代的酰亚胺基；（B）一种热塑性树脂，该树脂的支链上至少有一取代或非取代的苯基和腈基。注意，在其支链上有取代或非取代的酰亚胺基的热塑性树脂在此被称为“热塑性树脂 A”；在其支链上有取代或非取代的苯基及腈基的热塑性树脂在此被称为“热塑性树脂 B”。

在本发明的薄膜中，该薄膜的延迟值为 0 至 1000nm，薄膜的透光度为 85%或更高，薄膜雾度为 2%或更小。

在一优选实施例中，本发明的透明薄膜具有的调整延迟值为 300nm 或小于 300nm。而且，本发明的透明薄膜具有的耐折度为 30 次或 30 次以上。再者，本发明的透明薄膜具有的撕裂扩展强度为 150gf/mm 或更高。更优选的是，本发明的透明薄膜不仅具有 30 次或更多的耐折度，还具有 150gf/mm 或更高的撕裂扩展强度。

在一个特别优选的实施例中，热塑性树脂 A 是一种共聚物，由用以下之分子式（1）表示的重复单元和用以下之分子式（2）表示

的另一重复单元构成:



(分子式 (1) 中, R^1 、 R^2 和 R^3 单独表示一个氢原子或一个带有 1—8 个碳原子的烷基)(分子式 (2) 中, R 表示一个带有 1—18 个碳原子的烷基或一个带有 3—12 碳原子的环烷基), 相对于薄膜中全部树脂的重量, 热塑性树脂 A 的含量是按重量的 60%至 90%。

在本发明中, 热塑性树脂 B 最好是一种取代或非取代的丙烯腈和一种取代或非取代的苯乙烯的共聚物, 它含有按重量的 20%至 50%的取代或非取代的丙烯腈重复单元, 及按重量的 50%至 80%的取代或非取代的苯乙烯重复单元。

上述透明薄膜的生产, 最好是通过将本发明的树脂成分在有机溶剂中溶解, 然后在承载体上将该溶液流动展开 (flow-expand), 并干燥该溶液。

更为特别的是, 本发明的透明薄膜包括: (A) 一种热塑性树脂, 在该树脂的支链有取代或非取代的酰亚胺基; 以及 (B) 一种热塑性树脂, 在该树脂的支链有取代或非取代的苯基和腈基, 其中, 薄膜的延迟值为 0 至 1000nm, 薄膜的透光度为 85%或更高, 薄膜的雾度为 2%或更小。

在一实施例中, 热塑性树脂 A 包括烯烃重复单元和在该树脂支链上具有取代或非取代的酰亚胺基的重复单元组成。

在一实施例中, 该薄膜的光延迟值小于 20nm。

在一实施例中, 该薄膜的光延迟值等于或大于 20nm。

在一实施例中，该薄膜的调整延迟值为 300nm 或更小。

在一实施例中，该薄膜是一种拉伸薄膜。

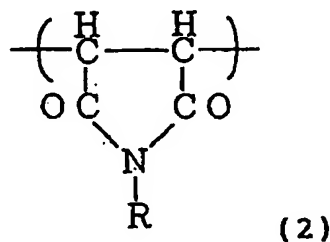
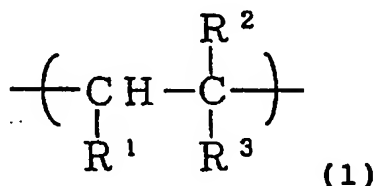
在一实施例中，在该薄膜之平面中的至少一个方向上，该薄膜的耐折度为 30 次或更多。

在一实施例中，在该薄膜之平面中的至少一个方向上，该薄膜的撕裂扩展强度为 150gf/mm 或更高。

在一实施例中，在该薄膜的至少一个表面上的表面能为 50dyne/cm 或更高。

在一实施例中，该薄膜之厚度方向中，薄膜之延迟为 50nm 或更小。

在一实施例中，热塑性树脂 A 包括一个由以下之分子式 (1) 表示的重复单元和由以下之分子式 (2) 表示的另一个重复单元：



(其中， R^1 、 R^2 和 R^3 单独表示一个氢原子或一个带有 1—8 个碳原子的烷基，且 R 表示一个带 1—18 个碳原子的烷基或一个带有 3—12 个碳原子的环烷基)，并且，相对于该薄膜中全部树脂的重量，热塑性树脂 A 的含量是按重量的 50 至 90%。

在一实施例中，热塑性树脂 B 带有取代或非取代的丙烯腈重复单元和取代或非取代的苯乙烯重复单元，其中，该取代或非取代的丙烯腈重复单元占热塑性树脂 B 重量的 20% 至 50%；取代或非取代的苯乙烯重复单元占热塑性树脂 B 重量的 50% 至 80%。

根据本发明的另一方面，为生产上述薄膜提供了一种方法。该

方法包括如下步骤：在承载体上将含有热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的溶液流动展开；及干燥该溶液。

根据本发明的又一方面，提供一种椭圆形偏振片，它包括上述的延迟薄膜和偏振片，其中，该薄膜和该偏振片被叠压。

根据本发明的再一方面，提供一种圆形偏振片，它包括上述的延迟薄膜和偏振片，其中，该薄膜和该偏振片被叠压。

根据本发明的再一方面，提供一种偏振片，它包括偏振器和至少保护该偏振器之一面的保护薄膜，其中，该保护薄膜是上述的薄膜。

实现本发明的最佳模式

本发明的实施例

根据本发明的一种薄膜由树脂合成物制成，包括：(A) 一种热塑性树脂 A，该树脂的支链上有取代或非取代的酰亚胺基；(B) 一种热塑性树脂 B，该树脂的支链上至少有一取代或非取代的苯基和腈基。

优选的是，本发明的薄膜只用热塑性树脂 A 和 B 制成。但是，除热塑性树脂 A 和 B 之外，可以选用第三树脂。

注意，当热塑性树脂 A 为共聚物树脂时，该共聚物树脂在此亦可称之为“热塑性共聚物 A”，当热塑性树脂 B 为共聚物树脂时，在此亦可称之为“热塑性共聚物 B”。

(热塑性树脂 A)

本发明使用的热塑性树脂 A 在其支链上有取代或非取代的酰亚胺基。热塑性树脂 A 的主链(principal chain)可以是一任意的热塑性树脂主链。例如，主链可只由碳原子构成，或在此主链中可有一(些)除插入在碳原子之间的碳之外原子。另一方法是，主链可由除碳原子外的原子构成。优选的是，主链可以只由碳原子构成。例

如，主链可以是碳氢化合物或是其替代产品。特别是，主链可通过加聚作用而得到。特别是，该主链是聚烯烃或聚乙烯。

主链可通过缩聚作用而得到。例如，主链可由酯键、酰胺键或类似物而得到。

优选的是，该主链含有聚乙烯主链 (polyvinyl backbone)，它是通过对取代的乙烯基单体的聚合而获得的。

使用已知的任意常规方法，热塑性树脂 A 能引入取代的或非取代的酰亚胺基。例如，带有取代的或非取代的酰亚胺基的单体可被聚合，以得到带有取代的或非取代的酰亚胺基的热塑性树脂。另一种方法是，例如，可以聚合多种单体以形成主链，接着将取代或非取代的酰亚胺基引入一支链。例如，含有取代或非取代的酰亚胺基的化合物可以被接枝共聚到一支链中。

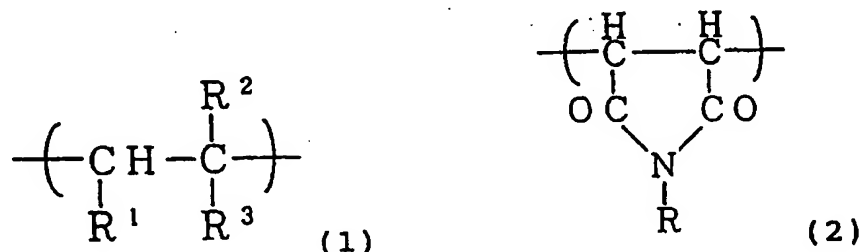
当酰亚胺基被一取代物取代时，该取代物是一种常规的已知取代物，它能取代酰亚胺基中的氢。特别是，该取代物是一烷基或类似物。

优选地是，热塑性树脂 A 是一种共聚物，它包括由至少一个烯烃（链烯）衍生的重复单元，以及另一个重复单元，该另一个单元含有至少一种取代的或非取代的马来酰亚胺结构（两种以上成份的共聚物（多成分聚合物））。

上述烯烃-马来酰亚胺共聚物可采用已知的方法合成。例如日本专利公开号 5-59193、日本专利公开号 5-195801、日本专利公开号 6-136058 和日本专利公开号 9-328523 中的描述，烯烃-马来酰亚胺共聚物可采用不同的方法得到：直接共聚两类单体法；聚合一类单体并将另一类单体与其得到的聚合物进行接枝共聚之方法；以及将酰亚胺键引入因聚合物反应的前体聚合物的方法（后文所述）；等等。

更优选地是，热塑性树脂 A 包括一（些）重复单元，由至少一

个烯烃（链烯）衍生，并由以下的分子式（1）表示，以及另一（些）重复单元，含有至少一种取代或非取代的马来酰亚胺结构并由以下的分子式（2）表示。



（分子式（1）中， R^1 、 R^2 和 R^3 单独表示一个氢原子或一个带有1—8个碳原子的烷基。在该烷基中的碳原子数量优选的是1—4个，更优选的是1—2个，再优选的是1个碳原子）（分子式（2）中， R 表示一个氢原子，一个含有1—18个碳原子的烷基，或者一个含有3—12个碳原子的环烷基。该烷基中的碳原子数优选的是1—4个，更优选的是1—2个，再优选的是1个碳原子。环烷基中碳原子数量优选的是3—9的，更优选的是4—7个。）

这里，相对于所有热塑性树脂A的重复单元，具有分子式（1）的重复单元的含优选的是按克分子量（mole）的20—70%，更优选的是按克分子量的40—60%，再优选的是按克分子量的45—55%。

相对于热塑性树脂A的所有重复单元，具有分子式（2）之重复单元的含优选的是按克分子量的30—80%，更优选的是按克分子量的40—60%，再优选的是按克分子量的45—55%。当具有分子式（2）的重复单元的含太小或太大时，所得到的薄膜的耐热性和机械强度可能会被降低。

优选的是，热塑性树脂A包括具有分子式（1）和（2）的重复单元作为主要成分。在一实施例中，具有分子式（1）和（2）的所有重复单元是按克分子量的热塑性树脂A的50%或更多，优选的是

按克分子量的 70%或更多, 更优选的是按克分子量的 80%或更多, 再优选的是按克分子量的 90%或更多。在一优选实施例中, 具有分子式 (1) 和 (2) 的所有重复单元是按克分子量的 100%。

然而, 可以选用随后描述的一种第三重复单元。

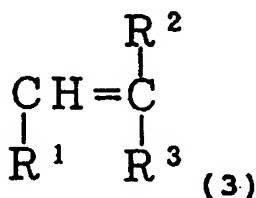
当采用第三重复单元时, 相对于热塑性共聚物树脂 A 之所有重复单元, 第三重复单元的含量优选的是按克分子量的 30%或更小, 更优选的是按克分子量的 20%或更小, 再优选的是按克分子量的 15%或更小, 特别优选的是按克分子量的 10%或更小。若第三重复单元的含量过大, 那么, 由分子式 (1) 和 (2) 表示的重复单元的性能有可能是不充分的。

而且, 当使用第三重复单元时, 相对于热塑性共聚物树脂 A 的所有重复单元, 第三重复单元的含量优选的是按克分子量的 1%或更高, 更优选的是按克分子量的 2%或更高, 再优选的是按克分子量的 3%或更高, 特别优选的是按克分子量的 5%或更高。当第三重复单元的含量过小时, 该第三重复单元的性能相对于整个构成可能是不充分的。

注意, 当使用第三重复单元时, 重复单元 (1) 与 (2) 的比率最好是与第三重复单元不存在时相同。

(具有分子式 (1) 的重复单元)

具有分子式 (1) 的重复单元 (即烯烃单元) 由以下之分子式 (3) 表示的烯烃而得到:

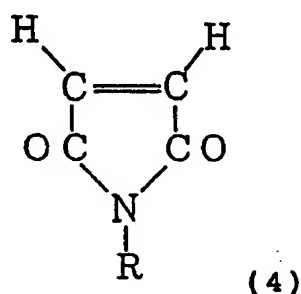


(其中, R^1 、 R^2 、和 R^3 相同于分子式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、和 R^3)。

优选的烯烃类单体的实例包括异丁烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、2-甲基-1-庚烯、1-异辛烷、2-甲基-1-辛烯、2-乙基-1-戊烯、2-乙基-2-丁烯、2-甲基-2-戊烯以及 2-甲基-2-乙烯等。异丁烯最为优选。上述烯烃可单独使用，或可采用其中的两类或两类以上之组合。

具有分子式 (2) 的重复单元)

具有分子式 (2) 的重复单元 (马来酰亚胺单元) 可由相应的马来酰亚胺化合物衍生。由以下的分子式 (4) 表示此种马来酰亚胺化合物:



(式中, R 相同于分子式 (2) 中的 R)

这种马来酰亚胺化合物的优选实例包括: 马来酰亚胺以及 N-取代的马来酰亚胺, 例如 N-甲基马来酰亚胺、N-乙基马来酰亚胺、N-n-丙基马来酰亚胺、N-i-丙基马来酰亚胺、N-n-丁基马来酰亚胺、N-s-丁基马来酰亚胺、N-t-丁基马来酰亚胺、N-n-戊基马来酰亚胺、N-n-己基马来酰亚胺、N-n-庚基马来酰亚胺、N-n-辛基马来酰亚胺、

N-月桂基马来酰亚胺、N-硬脂酰基马来酰亚胺、N-环丙基马来酰亚胺、N-环丁基马来酰亚胺、N-环戊基马来酰亚胺、N-环乙基马来酰亚胺、N-环庚基马来酰亚胺、及 N-环辛基马来酰亚胺等。N-甲基马来酰亚胺是最优选的。

这些马来酰亚胺化合物可单独使用, 也可用两类或两类以上组合使用。作为马来酰亚胺化合物、N-取代马来酰亚胺是优选的。特

别是，在分子式（4）中，有一很可取的化合物带有 R，它表示一个基（group）而不是一个氢原子。此类化合物的实例包括 N-甲基马来酰亚胺。在 N-取代的马来酰亚胺中，优选的 N 取代物之实例包括甲基、乙基、n-丙基、i-丙基、n-丁基、i-丁基、s-丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、月桂基、硬脂酰基、环丙基、环丁基、以及环己基等。

（第三重复单元）

除上述烯烃和马来酰亚胺单元外，本发明使用的热塑性共聚物 A 可以包括一类或多类能够共聚的单体作为第三重复单元。例如，可以包括乙烯基类单体。此类能够共聚的单体的实例包括：丙烯酸类单体，如丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯；甲基丙烯酸类单体，如甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环己酯；乙烯基酯单体，如乙烯基乙酸酯；乙烯基单体，如乙烯基醚单体（如甲基乙烯基醚）；带有不饱和双键的酸酐（如马来酐）；以及取代或非取代苯乙烯单体，如苯乙烯、 α 甲基苯乙烯和对甲氧基苯乙烯。这些第三重复单元可单独使用或者两类或两类以上组合使用。当在热塑性共聚物 A 中包含有第三重复单元时，其所达到的程度不致降低薄膜的光学特性，便可以提高热塑性共聚物 A 的耐热性能或机械强度。

（热塑性树脂 A 的聚合方法）

热塑性树脂 A 的生产可采用已知的聚合方法，聚合上述烯烃和马来酰亚胺化合物而实现。这种已知的聚合法包括接枝聚合工艺在内。另一种方法是，热塑性树脂 A 的生产也可采用常规方法聚合上述烯烃和马来酸或者马来酐来形成一个前体聚合物，接着该聚合物与胺化合物反应使前体聚合物的马来酐部分转化为酰亚胺。前体聚合物可以有选择地包括上述第三重复单元。再一种方法是，前体聚合物可包括非取代的或取代的马来酰亚胺。如果这样，所使用的胺化合物有多例，包括与分子式（2）中与马来酰亚胺单元中酰亚胺部

分对应的胺。更具体地说，是用 $R-NH_2$ 式表示的胺化合物（式中 R 与分子式（2）相同）。此种胺化合物有很多，优选的实例包括：烷基胺，如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、正丁胺、仲丁胺、叔丁胺以及环己胺；氨；二甲基脲以及二乙基脲等。在此情况下，也可得到具有分子式（1）和（2）之重复单元的热塑性树脂。

本发明使用的热塑性共聚物 A 可以是任何无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物以及交替共聚物等。交替共聚物为优选的。更优选的是，该热塑性共聚物 A 包括：作为马来酰亚胺单元，至少一种马来酰亚胺单元，在其中分子式（2）的 R 是一个烷基，它选自甲基、乙基、异丙基和环乙基；以及作为烯烃单元，至少一种烯烃单元，其中的分子式（1）中的 R^1 是氢原子，且 R^2 、 R^3 各自都是甲基。例如，上述生产方法的描述详见日本专利公开号 5-59193、5-195801、6-136058、9-328523。

这里，当“单元”这个术语用以表示一个单体时，术语“单元”意指聚合作用之后的单体残留的剩余物。特别指出的是，“马来酰亚胺单元”这个术语是指聚合作用之后一个马来酰亚胺分子的剩余。同样“烯烃单元”指聚合作用后一个烯烃单体的剩余物。

更优选的是，热塑性共聚物 A 包括了 N 甲基马来酰亚胺单元作为马来酰亚胺单元；以及异丁烯单元作为烯烃单元。热塑性共聚物 A 特别优选的是一种 N-取代的马来酰亚胺和异丁烯的交替共聚物。

热塑性树脂 A 优选的是具有 1×10^3 或更大的重均分子量，更优选的是 1×10^4 或更大。

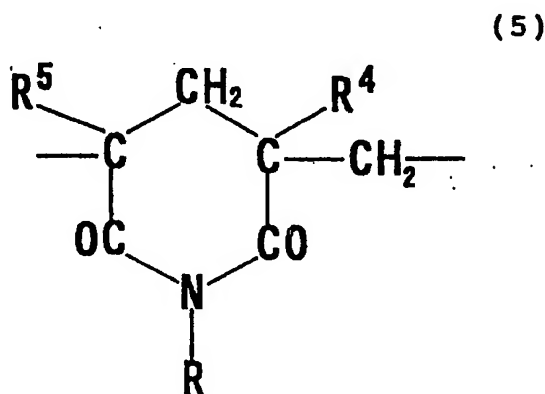
热塑性树脂 A 优选的是具有 5×10^6 或更小的重均分子量，更优选的是 5×10^6 或更小。

热塑性共聚物 A 的玻璃转变温度用耐热性表示，优选的为 $80^\circ C$ 或高于 $80^\circ C$ ，更优选的是 $100^\circ C$ 或更高，再优选的是 $130^\circ C$ 或更高。

可选择的是，戊二酰亚胺类热塑性树脂可被优选地用作在其支

链上具有取代的或非取代的酰亚胺基的热塑性树脂 A。戊二酰亚胺类树脂有一戊二酰亚胺结构单元及一个丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯结构单元，如日本专利公开号 2-153904 所述。

具有由以下之分子式 (5) 表示的重复单元的戊二酰亚胺类树脂可优选使用。



(式中， R^4 表示一个氢原子或甲基； R^5 表示一个氢原子，或一个烷基、环烷基或带有 1-8 个碳原子的芳基。)

例如在热塑性树脂 A 中，戊二酰亚胺类树脂可有选择地与一个第三单体共聚。优选的第三单体包括：丙烯酰基类单体，如丙烯酸丁酯；苯乙烯类单体，如苯乙烯、取代的苯乙烯或 α 甲基苯乙烯；腈基类单体，如丙烯腈或甲基丙烯腈，以及马来酰亚胺类单体，如马来酰亚胺、N 甲基马来酰亚胺或 N 苯基马来酰亚胺等。以上第三单体可与戊二酰亚胺类树脂共聚或与戊二酰亚胺类树脂接枝共聚。

按热塑性树脂 A 中全部重复单元的克分子量计，酰亚胺基的优选含量占 40—80% (即带有酰亚胺基之重复单元的丰度比)。例如，以上戊二酰亚胺类树脂的描述详见美国专利号 4246374 所述，等等。

采用上述热塑性树脂 A 制成的薄膜柔韧性差、易于撕裂。上述热塑性树脂 A 中，还有一种异丁烯取代的马来酰亚胺类共聚物薄膜，其柔韧性也很差并易于撕裂。但是，当热塑性树脂 A 与热塑性树脂 B (如丙烯腈-苯乙烯类共聚物) 混合时，便能提高薄膜的机械特性。

(热塑性树脂 B)

本发明中使用的热塑性树脂 B，在其支链有一取代的或非取代的苯基和一腈基。在此情况下，热塑性树脂 B 的主链便可以是一任意的热塑性树脂主链。例如，它的主链可以只由碳原子构成，或在主链中可以有一（些）原子，而不是插入碳原子之间的碳。另一种方法是，主链由除碳原子外的原子构成。优选的是，主链可以只由碳原子构成。例如，主链是碳氢物或其取代的产物。特别是，例如，可通过加聚作用来得到主链。特别是，主链是聚烯烃或聚乙烯。

而且，可采取缩聚作用来得到主链。例如，主链可通过酯键、酰胺键等类似物来得到。

优选的是，主链有一聚乙烯主链，它是通过聚合取代的乙烯单体而获得的。

采取任意已知的常规方法，一取代的或非取代的苯基能被引入热塑性树脂 B。

例如，具有取代或非取代的苯基之单体可被聚合而得到具有取代或非取代的苯基的热塑性树脂。另一方法是，例如将多种单体聚合得到一主链，随后在其支链引入一取代的或非取代的苯基。例如，具有取代或非取代的苯基的化合物可接枝共聚到树脂 B 的支链中。

当用一取代物取代苯基时，可用的取代物可以是通常已知的能够取代苯基中氢的取代物。可使用通常已知的取代位置。特别是，例如，该取代物是烷基或类似物。

使用常规已知任意方法可将腈基引入热塑性树脂 B。例如，一帶有腈基的单体可被聚合，得到带有腈基的热塑性树脂。另一方法是，例如多种单体聚合得到一主链，随后在树脂 B 支链引入一腈基。例如，一帶有腈基的化合物可接枝共聚到树脂 B 的支链。

优选的是，热塑性树脂 B 是共聚物，它包括从不饱和腈基化合物（腈基单元）衍生的重复单元和另一个从苯乙烯类化合物（苯乙

烯单元) (两个或三个或更多个成分的共聚物 (多成分共聚物)) 衍生的重复单元。优选的是, 可以使用丙烯腈-苯乙烯类共聚物。

(腈基化合物)

可使用带有腈基和活性双键的任意化合物作为不饱和腈基化合物。根据所采用的热塑性树脂 A 和 B, 不饱和腈基化合物之优选示例随之变化。

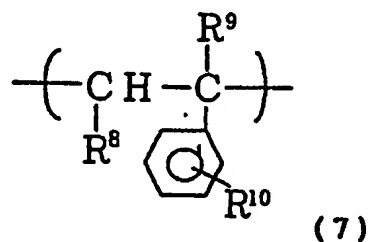
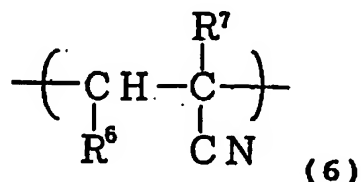
在上述优选的热塑性共聚物 B 中所包含的不饱和腈基化合物之优选示例包括: α 取代的不饱和腈基, 例如丙烯腈和甲基丙烯腈类, 以及一腈基化合物, 它具有一个 α, β -双取代烯烃不饱和键, 如富马腈基。

(苯乙烯类化合物)

可使用具有苯乙烯基和活性双键的任意化合物作为苯乙烯类化合物。根据所采用的热塑性树脂 A 和 B, 该苯乙烯类化合物的优选示例随之发生变化。

在上述优选热塑性共聚物 B 中所包含的苯乙烯类化合物的优选示例包括: 非取代的或取代的苯乙烯类化合物, 例如苯乙烯、乙烯基甲苯、甲氧苯乙烯或氯苯乙烯等; 以及 α 取代的苯乙烯类化合物, 如 α -甲基苯乙烯。

在一特别优选的实施例中, 热塑性树脂 B 包括由以下之分子式 (6) 表示的不饱和腈基单元和一个苯乙烯类单元, 由以下分子式 (7) 表示。



(在分子式 (6) 中, R^6 和 R^7 单独各表示一个氢原子或一个带有 1—8 个碳原子的烷基。烷基中的碳含量优选的是 1—4, 更优选的是 1—2。)

(在分子式 (7) 中, R^8 和 R^9 单独各表示一个氢原子或一个带有 1—8 个碳原子的烷基, R^{10} 代表一个氢原子、一个带有 1—8 个碳原子的烷基、一个卤原子、一个羟基、一个烷氧基或一个硝基。烷基中碳的数量优选的是 1—4, 更优选的是 1—3, 再优选的是 1—2。烷氧基中碳的含量优选的是 1—20, 更优选的是 1—8, 再优选的是 1—4。)

在上述优选热塑性共聚物 B 中所包含的不饱和腈基化合物之优选示例包括: α 取代的不饱和腈基和一个具有 α 、 β 双取代的烯烃不饱和键的腈基化合物。 α 取代的不饱和腈基之示例包括丙烯腈和甲基丙烯腈。具有 α 、 β 双取代烯烃不饱和键的腈基化合物包括富马腈基。更可取地, 该不饱和腈基化合物为丙烯腈。

包括在上述热塑性共聚物 B 中的苯乙烯类化合物的优选示例包括非取代或取代的苯乙烯类化合物及一个 α -取代的苯乙烯类化合物。非取代或取代的苯乙烯类化合物示例包括苯乙烯、乙烯基甲苯、甲氧基苯乙烯和氯苯乙烯等。 α 取代的苯乙烯类化合物示例包括 α 甲基苯乙烯等。更优选的是, 苯乙烯类化合物是苯乙烯。

按热塑性树脂 B 的全部重复单元的重量计, 分子式 (6) 之重复单元的含量优选的是 10—70%, 更优选的是按重量的 20—60%, 再优选的是按重量的 20—50%, 再优选的是按重量的 20—40%, 最优选的是按重量的 20—30%。

按热塑性树脂 B 之所有重复单元的重量计, 分子式 (7) 的重复单元的含量优选的是按重量的 30—70%, 更优选的是按重量的 40—80%, 再优选的是按重量的 50—80%, 再优选的是按重量的 60—80%, 最优选的是按重量的 70—80%。

当分子式 (6) 的重复单元是按重量的 20—30% 及分子式 (7) 的重复单元是按重量的 70—80% 时, 所获得的结果是非常优选的。

当苯乙烯类重复单元或者腈类重复单元的含量过高时, 那么热塑性树脂 B 与热塑性树脂 A 之间的混溶性便很差, 因此, 所得到薄膜的透明度可能降低, 且其雾度也可能较大。

特别优选的是, 热塑性共聚物的主要成分包括不饱和腈基单元和苯乙烯单元。按热塑性共聚物 B 的重量计, 全部不饱和腈基单元和苯乙烯类单元优选的是 70% 或更大, 更优选的是按重量的 80% 或更大, 再优选的是按重量的 90% 或更大, 特别优选的是按重量的 95% 或更大。当然, 全部不饱和腈基单元和苯乙烯类单元可以是按重量的 100%。

特别优选的是, 热塑性共聚物 B 包括不饱和腈基单元和苯乙烯类单元作为主要成分。在一优选实施例中, 分子式 (6) 和式 (7) 的全部重复单元是按重量的 100%。按热塑性树脂 B 的重量计, 全部不饱和腈基单元和苯乙烯单元优选的是 70% 或更多, 更优选的是按重量的 80%, 再优选的是按重量的 90% 或更多, 特别优选的是按重量的是 95% 或更多。但是, 随后将描述的第三重复单元也可选择使用。

(第三重复单元)

除上述腈基单元和苯乙烯类单元外, 热塑性共聚物 B 可选择地包括另一种能共聚的单体作为第三重复单元。该第三重复单元优选示例包括丙烯酰基类单体, 如丙烯酸丁酯; 及烯烃类单体, 例如乙烯基和丙烯等。这些第三重复单元的一个或多个可以共聚, 因而可提高薄膜的柔韧度。N 取代的马来酰亚胺也可用作第三重复单元。当使用 N 取代的马来酰亚胺, 特别是使用苯基马来酰亚胺作为共聚成分时, 便能提高树脂的耐热性。

当使用该第三重复单元时, 按热塑性共聚物 B 的重量计, 第三重复单元的含量优选的是按重量的 30% 或小于 30%, 更优选的是按重

量的 20%或更小、再优选的是按重量的 15%，特别优选的是按重量的 10%或小于 10%。当第三重复单元的含量过大时，那么，分子式 (1) 和 (2) 表示的重复单元的特性可能不够充分。

而且，如使用第三重复单元，相对于热塑性树脂 B 的重量，第三重复单元的含量优选的是按重量的 1%或更高，更优选的是按重量的 2%或更高，再优选的是按重量的 3%或更高，特别优选的是按重量的 5%或更高。如果第三重复单元的含量过小，相对于整个成分而言该第三重复单元的特性可能不够充分。

值得注意的是，如果使用第三重复单元，分子式 (6) 至 (7) 的重复单元的比值最好与第三重复单元不存在时相同。

(热塑性树脂 B 的聚合方法)

热塑性树脂 B 可通过直接共聚上述单体而得到。苯乙烯类化合物之聚合物中的一种以及不饱和腈基化合物之聚合物都可接枝共聚到另一物质。另一种方法是，苯乙烯类化合物和不饱和腈基类化合物可与具有橡胶弹性的丙烯酰基类聚合物接枝聚合，由此可能得到一种更优选的树脂。

一种非常优选的热塑性树脂是一种共聚物，它既包含了丙烯酸腈，如不饱和腈基化合物，又包含苯乙烯如苯乙烯类化合物。此种共聚物称之为 AS 树脂、AAS 树脂或类似物。

热塑性树脂 B 优选的重均分子量为 1×10^3 或更大，更优选的为 1×10^4 或更大。

热塑性树脂 B 优选的重均分子量为 5×10^6 或更小，更优选为 5×10^5 或更小。

热塑性树脂中，其不饱和腈类重复单元的含量优选的是按重量的 20—60%，更优选的是按重量的 20—50%。苯乙烯类重复单元的含量优选的是按重量的 40—80%，更优选的是按重量的 50—80%。特别指出的是，若不饱和腈类重复单元占重量的 20—30%、苯乙烯类重

复单元占重量的 70—80%时，便可得到一个非常优选的结果。如果苯乙烯类重复单元或腈类重复单元的含量过大，那么，由于薄膜中的分子调整引起的延迟可能较大，并且其波长相关性也可能较高。而且，热塑性树脂 B 和热塑性树脂 A 的混溶性也可能降低，所获得的薄膜的雾度有可能较大。所以，如果苯乙烯类重复单元或腈类重复单元的含量过大，就不太可能得到实用的透明薄膜。

（合成物的制备）

只要将热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 混合成能够被载入薄膜成型机所要求的形态，可适用任意已知的办法，作为本发明使用的获取一种树脂合成物的方法。

此种方法的示例包括：通过简单混合热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 而获取树脂合成物之方法；热塑性树脂 A 和 B 热溶搅拌而获取树脂合成物之方法。

（热塑性树脂 A 和 B 之配比）

本发明之薄膜中使用的热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 之配比取决于预期之薄膜所要求的延迟。这是因为随着热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 之间比率的不同，表现出延迟的趋向发生明显的变化。最终得到薄膜的延迟变化较大。

（无延迟薄膜的生产）

以下描述无延迟薄膜的生产方法。

当适当地确定了热塑性树脂 A 与热塑性树脂 B 之间的混合比时，即使薄膜中的分子因施加在薄膜上的应力而发生分子调整变化时，也能够得到基本上不会出现延迟的薄膜。换言之，所得到的薄膜即使受到拉伸也基本上不会出现延迟。因此，获得基本上没有延迟的拉伸薄膜。如此优选性能的实现在于优选的混合比，它取决于热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的类别。通常，要使用的热塑性树脂 B 和 A 中的苯基的克分子量数 P 与热塑性树脂 A 和 B 中的酰亚胺基的克



分子量数 I 的比率 (I/P 比率) 优选的是 1.3 或更大, 更优选的是 1.4 或更大, 再优选的是 1.5 或更大。而且, 此种比率优选的是 2.9 或更小, 更优选的是 2.6 或更小, 再优选的是 2.4 或更小。在一实施例中, 该 I/P 比率优选的是 1.7 至 2.9, 更优选的是 1.8 至 2.6。

在另一实施例中, 该 I/P 比率优选的是 1.3 至 2.0, 更优选的是 1.5 至 1.9。

关于热塑性树脂 A 与热塑性树脂 B 的混合比率, 通常, 热塑性树脂 A 的含量优选的是薄膜中树脂总重量的 50—95%, 更优选的是按重量的 60—95%, 更优选的是按重量的 65—90%; 热塑性树脂 B 的含量优选的是占薄膜中树脂总重量的 5—50%, 更优选的是占其总重的 5—40%, 再优选的是占其总重的 10—35%。更优选的是, 按重量计的含量范围为 65—80% 热塑性树脂 A 与按重量计的含量范围为 20—35% 的热塑性树脂 B 进行混合。特别优选的是, 按重量计的含量范围为 65—75% 热塑性树脂 A 与按重量计的含量范围为 25—35% 的热塑性树脂 B 进行混合。

当热塑性树脂 A 或 B 的含量过大时, 拉伸薄膜中的延迟很可能在平面或厚度方向上较大。

当热塑性树脂为主要含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺的共聚物、热塑性树脂 B 为主要含有丙烯腈和苯乙烯的共聚物时, 那么, 丙烯腈的含量优选的是按重量计为 20—50%, 更优选的是按重量计为 25—40%, 再优选的是按重量计为 26—29%。而且, 苯乙烯的含量优选的是按重量计为 50—80%, 更优选的是按重量计为 60—75%, 再优选的是按重量计为 71—74%。

特别是, 当丙烯腈含量是按重量的 26—29% 以及苯乙烯含量是按重量的 71—74% 时, 按重量计的含量范围为 0—80% 的热塑性树脂 B 具有与热塑性树脂 A 的令人满意的混溶性。在这种混合物中, 热塑性树脂 A 和 B 相互之间具有令人满意的、广泛的混溶性。而且, 有

可能得到在薄膜的平面方向和厚度方向具有极小延迟的拉伸薄膜。热塑性树脂 A 与热塑性树脂 B 之间的重量比优选的是 50: 50 至 80: 20, 更优选的是 60: 40 至 80: 20, 再优选的是 60: 40 至 75: 25。

当适当地选用了这些优选的合成物时, 就可得到基本上没有表现出双折射的拉伸薄膜。而且还可得到具有高等级之总的透光度高及较低雾度的薄膜。这是因为, 若对热塑性树脂 A 与 B 之间的合成比率作了适当的调整, 因所获薄膜中分子调整所导致的延迟可以变得较小。

换言之, 上述合成物能够致使薄膜平面上延迟的减小。特别是, 例如, 薄膜在平面方向上的延迟优选的是 10nm 或更小, 更优选的是 5nm 或更小。而且, 薄膜在厚度方向上的延迟可被抑制在 50nm 或更小的范围, 更优选的是 20nm 或更小。而且, 调整延迟可被优选地抑制在 100nm 或更小的范围, 更优选的是 50nm 或更小。这样, 所得到的一种透明薄膜基本上不表现出双折射, 其透光度为 85%或更高, 更优选的是 88%或更高, 再优选的是 90%或更高, 该薄膜的雾度为 2%或更小, 优选的是 1%或更小。在一个非常优选的实施例中, 雾度被抑制在 0.5%或更小的范围内。

注意, 当薄膜在方向平面的延迟为 10nm 或更小及薄膜在厚度方向的延迟为 50nm 或更小时, 这种薄膜通常被认为是基本上没有双折射。

如果薄膜的透光度为 85%或更高, 并且其雾度比为 2%或更小, 该薄膜便可用作各种光学应用装置中的高性能薄膜。

(其他混合材料)

根据本发明的薄膜可选地包括一种已知的添加剂, 如增塑剂、热稳剂、润滑剂、紫外线吸收剂、或是填充物、或是除上述热塑性树脂 A 如 B 之外的树脂。注意, 在此提到的除热塑性树脂 A 和 B 之外的一种树脂, 在此称之为“第三树脂”。

在一优选实施例中，总的热塑性树脂 A 和 B 按重量计为 100%。但是，也可选用第三树脂。

在薄膜的制备中，在树脂合成物中可以添加一种增塑剂和一种具有弹性的聚合物，增塑剂用于提高未拉伸薄膜的机械性能。但是，当使用这种材料时，薄膜的玻璃转变温度被降低，所以，薄膜的耐热性和透明度很可能被减弱。所以，当使用这种增塑剂或弹性聚合物时，添加剂量的设置要能够不损害薄膜的性能。该添加剂量优选的是按树脂合成物重量的 10% 或更小，更优选的是按重量的 5% 或更小，再优选的是按重量的 3% 或更小。

当热塑性树脂 A 中酰亚胺含量较高时，例如，特别是热塑性树脂 A 中马来酰亚胺单元的含量为按克分子量的 40% 或更高，其所得到的薄膜很可能是刚性的和脆弱的。在此情形，如果加少量增塑剂是有用的，因为有可能防止应力的泛白作用或薄膜的撕裂。通常已知的增塑剂均可用作这类增塑剂。

(增塑剂)

以下给出优选的增塑剂之示例。苯二甲酸类增塑剂包括邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二正乙己酯、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正辛酯、邻苯二甲酸二正癸酯、邻苯二甲酸二异癸酯、邻苯二甲酸二正十二烷基酯、邻苯二甲酸二异十三酯、邻苯二甲酸二环己酯、邻苯二甲酸丁苄酯、邻苯二甲酸二-2-乙己酯以及间苯二甲酸二-2-乙己酯。脂族二元酸类增塑剂包括己二酸二正癸酯、己二酸二异癸酯、己二酸二-2-乙己酯、壬二酸二-2-乙己酯、癸二酸二丁酯以及癸二酸二-2-乙己酯等。磷酸酯类增塑剂的示例包括磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙己酯、磷酸 2-乙基己基酯以及磷酸三甲苯基酯。环氧类增塑剂的示例包括环氧化豆油以及环氧化松浆油脂肪酸-2-乙基己基。脂肪酸脂类增塑剂的示例包括硬脂酸丁酯、油酸丁酯、氯

化石蜡以及氯化甲基脂酸等。聚合物类添加剂的示例包括聚乙烯乙二醇二甲醚、聚二醇甲基酸脂以及含有一个酯基（二元酸的缩聚物，如己二酸、癸二酸或者带有 1,2 丙二醇、1,3 丙二醇或类似物的苯二甲酸）的聚合化合物。

除以上添加剂之外，以下增塑剂是优选的：己二酸二正癸酯、己二酸二异辛酯、己二酸二-2-乙己酯、癸二酸二丁酯、癸二酸二-2-乙己酯、磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙己酯、磷酸-2-乙基己基酯、磷酸三甲苯基酯、环氧化豆油、环氧化松浆油脂酸-2-乙基己基、硬脂酸丁脂、油酸丁酯、氯化石蜡、氯化脂肪酸甲基、聚乙烯乙二醇二甲醚、以上是不包括芳基的；或包含脂族的聚合化合物（二元酸缩聚物，如己二酸、带有 1,2 丙二醇，1,3 丙二醇或类似物的癸二酸）。在视区内短波长范围内，以上增塑剂并不吸光，因此，这些增塑剂对于延迟的波长相关性并无负面影响。所以，以上增塑剂是特别优选的添加剂。优选的是，将每一增塑剂按重量计的 20 份或更少添加到按重量计的 100 份的上述薄膜混合材料之中，更优选的是，每一增塑剂按重量计的 10 份。当添加剂用量过大时，有可能添加剂会扩散并污染薄膜卷之表面，结果不能以连续方式得到连续薄膜卷。

（第三树脂）

第三树脂是指上述热塑性树脂 A 和 B 之外的树脂。该第三树脂可以是一种热塑性树脂或是一种热固性树脂。优选的是，第三树脂是热塑性树脂。第三树脂可以是一种单一类树脂或是一种多种类型树脂的混合。第三树脂的含量优选的是按树脂合成物中树脂总量（即，热塑性树脂 A 和 B 以及第三树脂）之重量的 30%或更小，更优选的是按重量的 20%或更小，再优选的是 10%或更小。而且，第三树脂优选的是占总重量的 1%或更多，更优选的是按重量的 2%或更多，再优选的是按重量的 3%或更多。

当第三树脂含量过大时，热塑性树脂 A 和 B 的性能不太可能被

充分体现。当与热塑性树脂 A 和 B 的混溶性低的某种树脂的含量过大时，那么，所得到薄膜的光学性能可能会降低。当第三树脂含量过小时，添加第三树脂也不可能见效。

注意，即使在采用第三树脂时，热塑性树脂 A 和 B 之间的混合比最好还是按前文描述的，即与未使用第三树脂时相同。

（填充物）

为提高薄膜的光滑性或为其他目的，本发明的薄膜中可选择纳入一种填充物。普通薄膜使用的任意已知的填充物均可使用。填充物可以是无机精细粒子或是有机精细粒子。无机精细粒子的实例包括：金属氧化物精细粒子，如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝和氧化锆；硅酸盐精细粒子，如煅烧的硅酸钙、硅酸钙水合物、硅酸铝和硅酸镁；碳酸钙；滑石；粘土；高岭土以及磷酸钙。有机粒子的实例包括树脂粒子如硅类树脂、氟类树脂、丙烯酸类树脂以及交联苯乙烯类树脂。

（紫外线吸收物）

本发明的薄膜中可有选择地纳入紫外线吸收物。包含于薄膜中的紫外线吸收物可提高薄膜的耐气候老化性。而且，也可提高采用该薄膜的液晶显示器件的耐用性。所以，在实际应用上紫外线吸收物是可取的。任何已知的紫外线吸收物均适用于本发明的薄膜。紫外线吸收物的实例包括：苯并三唑类紫外线吸收物，如 2-(2 氢化-苯并三唑-2-) 对甲酚和 (2-苯并三唑-2-) 4,6-二叔丁基苯酚；三嗪类紫外线吸收物，如 2-(4,6-联苯-1,3,5-三嗪-2-)-5-[己氧基-苯酚]；以及苯并三唑类紫外线吸收物、如二苯甲酮。

而且，除紫外线吸收物之外，还可在本发明的薄膜中可选地添加耐光剂。特别是，例如安息香酸盐类耐光剂，例如 2,4-二-叔丁基苯基-3,5-二-叔丁基-4-羟基安息香酸盐，或受阻胺类耐光剂，例如癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯，均可采用。

（薄膜的制造）

可以采用任意的已知常规方法构成上述的薄膜形式的树脂合成物。该方法的示例包括溶液流动展开法（solution flow expanding method）、熔解成形法（melt forming method）等等。可以采用这些方法中的任一种。熔解成形法的示例包括熔解挤压法、膨胀薄膜处理法等等。

在一个优选的实施例中，在构成薄膜前，所采用的树脂合成物被预先干燥。预先的干燥避免例如薄膜中存在气泡这样的缺陷。因此，预先干燥是非常有益的。

通过简单地将热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 混合得到树脂合成物，采用该树脂合成物可以构成薄膜。热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 首先可以经过热熔解搅拌，获得一种呈颗粒状态或类似的材料，其后，该呈颗粒状态或类似的材料可以被成形为薄膜的形式。

（熔解成形法）

本发明的薄膜的特征在于，由于分子排列在处理中的延迟可能被抑制。因此，采用熔解成形法构成薄膜的方法是优选的。

当采用熔解成形法构成薄膜时，可以采用任何已知的方法。例如，可以采用熔解挤压法（如 T 形模法）或膨胀薄膜处理法。可选择的方法是，还可以采用压延法、热压法和注射法。采用 T 形模法的熔解成形法是优选的，这是因为采用该方法易于获得具有令人满意的精确厚度的宽薄膜。

（溶液流动展开法）

由于采用溶液流动展开法可以获得具有极高精度和均匀厚度的薄膜，因此该方法是优选的。采用溶液流动展开法，可以获得没有诸如模制线之缺陷的薄膜。另外，可以容易地获得在薄膜厚度上有小变化的薄膜。例如，可能容易获得厚度变化为 5% 或更小的薄膜。另外，可以容易地获得具有小延迟量的光学均质薄膜。注意，流动

展开在此也称为“流铸 (casting)”。

可用于溶解流动展开法的溶剂可以选择已知的溶剂。上述的热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 在卤代烃型溶剂（例如亚甲氯化物和三氯乙烷）中可溶性很高。此外，这些溶剂的沸点较低。因此，这种卤代烃溶剂是优选的。另外，可以采用具有高偏光性的非卤族型溶剂，例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。此外，可以采用芳香族型溶剂（例如甲苯、二甲苯和苯甲醚）、环状醚型溶剂（例如二氧杂环乙烷、二氧戊环、四氢呋喃和吡喃）以及酮型溶剂。这些溶剂可以单独使用，或可使用多种溶剂的混合。

只要在溶剂中可以溶解足够的用于流铸的热塑性树脂，可以使用任意量的溶剂。注意，这里的术语“溶解”的含义是，树脂以充分均匀的状态存在于溶剂中，用于流铸。溶解物不必完全溶解于溶剂中。同样，术语“溶液”在此的含义是这样一种液体，其中树脂以充分均匀的状态存在于溶剂中，用于流铸。

另外，例如，通过增加非溶剂（如酒精）控制溶剂的蒸发速率，这是一种用于获得具有极好表面特性之薄膜的优选方法。非溶剂的意思是一种如果单独使用就因树脂的可溶性差而不能溶解上述树脂的液体。

当采用溶液流动展开法形成薄膜时，热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 被溶解在上述的溶剂中。当用于本发明之上述薄膜的热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 具有上述的适当成分并被溶解于上述溶剂中时，容易获得相当均匀的溶液。注意，在将树脂溶解于溶剂中之前，热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 通过热熔解搅拌可以形成而呈颗粒状等。

树脂在溶液中的浓度按重量计，优选的是 1 至 90%，更好的是 5 至 70%，更好的是 10 至 50%。

其后，这样获得的溶液在一载体上被流动展开。作为流动展开方法，可以采用任意一种常规方法。在流动展开中采用的载体

的一个优选示例可能包括一个不锈钢环形带和一个薄膜，例如聚酰亚胺薄膜或聚对苯二甲酸乙二酯薄膜。这些薄膜可以被拉伸。薄膜可以是单向或双向拉伸薄膜。双向拉伸薄膜是优选的。

其后，所得到的中间产品被干燥后获得薄膜。在一个实施例中，通过流动展开获得的中间产品可以在承载体上被干燥，直到剩余的溶剂量变为 1% 或更小。在另一个实施例中，当中间产品被干燥以获得自承重能力时，中间产品可以从承载体上剥落。薄膜可以被干燥而获得自承重能力，然后，从承载体上被剥落，其后，所得到的薄膜可以有选择地做进一步干燥。

作为干燥方法，可以采用任意的已知常规干燥方法。具体来说，例如可以采用漂浮法、或扩幅机或滚动输送方法。

（没有延迟量的薄膜中的延迟）

在一个实施例中的薄膜基本上没有延迟，本发明的薄膜的延迟值是 20nm 或更小，更优选的是 10nm 或更小，再优选的是 5nm 或更小。

在此，为方便起见，当该薄膜的延迟少于 20nm 时，该薄膜被称为“没有延迟”或“基本上没有延迟”。具有 20nm 或更少之延迟的薄膜可用于各种光学应用装置，作为基本上没有延迟的薄膜。

（在厚度方向的延迟）

控制薄膜厚度方向上的延迟及平面中的延迟是重要的，以便减小薄膜延迟的视角相关性。薄膜厚度方向中的延迟被表示为：

$$|(n_x + n_y)/2 - n_z| \times d$$

这里， n_x 表示薄膜平面中的最大折射率， n_y 表示在垂直于 n_x 的方向上的折射率， n_z 表示在薄膜的厚度方向上的折射率， d 表示薄膜的厚度。

本发明的薄膜并不会表现出延迟，所以薄膜也可以在厚度方向有小的延迟。在本发明之基本没有延迟的薄膜中，在厚度方向中优

选的延迟量是 200nm 或更小，更优选的是 100nm 或更小，再优选的是 50nm 或更小，特别优选的是 20nm 或更小。

（调整延迟）

利用在给定条件下拉伸薄膜（调整延迟）所表现的延迟，可以评价由于分子调整变化而表现出延迟的可能性。这里，这种在给定条件下通过拉伸薄膜所表现出的延迟被称为调整延迟（alignment retardation）。例如，调整延迟是按如下方式确定的。

一薄膜具有 5cm 宽及 25cm 长，两窄端被固定，并被置于玻璃转变温度下达 1 分钟。该薄膜在长度方向上以 0.2m/min 的速度被单向拉伸，以获得拉伸率为 1.5 的拉伸薄膜。将所得到的拉伸薄膜冷却。在该拉伸薄膜的中部测量延迟。另外对拉伸薄膜的厚度进行测量。根据拉伸薄膜中部所测量的延迟和厚度，可以计算出当薄膜厚度为 100 μm 时的情况下的延迟。所计算出的延迟被看作是调整延迟。

双酚 A 型聚碳酸酯常用作光学薄膜，它表现出 1000nm 的较大或更大的调整延迟。然而，热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的混合物具有优选的合成比率，最好能够具有 300nm 或更小的调整延迟，更优选的是 200nm 或更小，再优选的是 100nm 或更小。此外，在此范围内通过改变合成物，可以控制调整延迟。令人惊讶的是，通过优化该合成物，可以获得具有 50nm 或更小之调整延迟的薄膜，它不太可能表现出延迟。

因此，当热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的合成物按以上所述确定时，可以获得光学上非常透明的薄膜，它具有高级别的透光度和低级别的雾度。所获得的薄膜的特征在于，由施加于薄膜上的应力等导致的分子调整而产生的延迟不太可能被表现出来。另外，当本发明之具有较大调整延迟的薄膜被有意拉伸以增加延迟时，薄膜延迟的测量波长相关性与其它常规薄膜（例如聚碳酸酯薄膜）相比是

较小的。这是本发明的薄膜的一个特征。另外，本发明的薄膜的特征在于，通过改变热塑性树脂 A 和 B 的合成物，可以控制调整延迟，因此这种薄膜对于液晶显示设备是非常有用的。

（耐折度）

根据本发明，所获得的薄膜具有令人满意的耐折度。根据 JIS C5016 可以测量耐折度。例如，MIT 型耐折度测试器 D 型（由东洋精机株式会社制造）或类似产品可以用作测量设备。该薄膜的耐折度最好是 30 次或更多，更优选的是 50 次或更多，再优选的是 100 次或更多，再优选的是 150 次或更多。

这里，如果上述所获得的耐折度至少相对于薄膜之平面中的一个方向，该薄膜被认为是具有此耐折度。优选的是，上述所获得之令人满意的耐折度（即，30 次或更多，50 次或更多，100 次或更多，150 次或更多）是在薄膜平面中两个相互垂直的方向。

这里要注意，耐折度是当薄膜为 50μ 厚时获得的一个值，除非另有规定。可选择的是，当薄膜的厚度不等于 50μ 时，薄膜的耐折度被转换成对应于具有 50μ 厚度之薄膜的一个值。换言之，当薄膜的厚度不等于 50μ 时，根据耐折度，另一个具有相同成分和拉伸状态并具有 50μ 厚度的被改变的薄膜被测量，所获得的值被用作这里所定义的薄膜的耐折度。例如，当薄膜的厚度为 30μ 时，另一个具有相同材料成分、拉伸状态等（除了其厚度被改变为 50μ 外）的薄膜被产生，对具有 50μ 厚度的薄膜进行鉴定，其结果被认为是厚度为 30μ 的薄膜的耐折度。

（撕裂扩展强度）

根据本发明，所获得的薄膜具有令人满意的撕裂扩展强度。根据 JIS K7128（裤形方法）可以测量撕裂扩展。作为测量设备，可以采用自动记录器（由 Shimadzu（岛津）公司制造）。薄膜的撕裂扩展强度优选的是 150gf/mm 或更多，更优选的是 180gf/mm 或更多，

再优选的是 200 gf/mm 或更多。

这里，如果上述所获得的撕裂扩展强度相对于薄膜平面中的至少一个方向，该薄膜被认为是具有此撕裂扩展强度。优选的是，上述所获得之令人满意的撕裂扩展强度（即，150gf/mm 或更多，180 gf/mm 或更多，200 gf/mm 或更多）是在薄膜平面中两个相互垂直的方向。

（拉伸）

由热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 获得的未拉伸薄膜一般具有较低的机械强度。特别是，这种薄膜的耐折度（表示对于重复弯折的耐久性）一般是 10 次或更少。另外，薄膜的撕裂扩展强度一般是 100 至 200gf/mm。因此，在工业处理方面，未拉伸的宽薄膜由于某种原因是不利的。如上所述，发明人已经发现，当薄膜被拉伸时，薄膜的机械强度被大大改进，在上述的成分中，在薄膜已被拉伸以改进撕裂扩展强度及耐折度后，薄膜中的延迟并未增加。因此，拉伸含有热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的薄膜对于本发明是非常可取的。

拉伸薄膜导致提高在拉伸方向承受弯折的耐折度。另外，拉伸薄膜导致改善在垂直于拉伸方向之方向中的撕裂扩展强度。因此，当卷形薄膜需要改善在薄膜宽度方向中的撕裂扩展强度时，纵向拉伸一般是优选的。为了改善薄膜的加工方向（纵向）中的撕裂扩展强度，双向拉伸是可取的。双向拉伸可以是连续的双向拉伸或同步进行的双向拉伸。同步进行的双向拉伸尤其可取，因为同步拉伸能够在薄膜平面上均匀地改善机械特性。在双向拉伸中，当在两个方向的拉伸被调整以便使因拉伸导致的延迟抵销时，面内延迟可以被抑制到一个更低的水平。

作为拉伸方法，可以采用已知任意常规拉伸方法。热拉伸方法是优选的。可以采用单向或双向拉伸。与常规的聚碳酸酯相比，热塑性树脂 A 和 B 的薄膜不可能表现出拉伸中的延迟。因此，一般来

说，与常规的聚碳酸酯被拉伸时相比，该薄膜所采用的拉伸比率更大。因此，能够易于获得较大拉伸比率的纵向单向拉伸是优选的。另外，当所获得的延迟薄膜的光学单向性是重要的时，自由端纵向单向拉伸是一种非常可取的方法。

此外，通过采用日本专利公开号 5-157911 文献所公开的一种特定双向拉伸，有可能在三维控制薄膜的折射率。在提供延迟给热塑性树脂 A 和 B 的薄膜时，由于因排列的延迟不可能表现在薄膜中，该薄膜的优点是降低了在所获得之薄膜平面中延迟的变化量。

采用所获薄膜的撕裂扩展强度为准则，可以采用拉伸温度和拉伸比率的最佳值。一般来说，拉伸比率优选的是 1.1 至 3 倍，更优选的是 1.3 至 2.5 倍，再优选的是 1.5 至 2.3 倍。

如果热塑性树脂 A 和 B 落入上述优选的合成范围，适当选择拉伸条件可以导致在拉伸薄膜时实现基本上不降低透光度和雾度。特别是，当薄膜被拉伸 1.3 倍或更多时，或优选地被拉伸 1.5 倍或更多时，薄膜的撕裂扩展强度和耐折度等都得到极大的改善，因此有可能获得具有高等级透光度（例如 80% 或更大）和低等级雾度（例如 1% 或更低）的薄膜。

对于拉伸的温度，优选的范围是 $(T_g - 30)^\circ\text{C}$ 至 $(T_g + 30)^\circ\text{C}$ ，其中 T_g 是根据 DSC 方法获得的薄膜的玻璃转变温度。特别优选的拉伸温度范围是在 $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 至 $(T_g + 20)^\circ\text{C}$ 内。当薄膜在适当的温度范围下被拉伸时，可以减少或避免在拉伸中薄膜泛白。另外，有可能降低在所获延迟薄膜中延迟量的变化。当拉伸温度太高时，所获得的薄膜的撕裂扩展和耐折度可能不足。此外，拉伸比率可能太大，因而难以实现这种薄膜的工业装置。相反，当薄膜在相当低的温度下被拉伸时，被拉伸薄膜的雾度可能较大。在极端的情况下，薄膜可能会被撕裂或发生其它类似情况，因此阻碍了生产过程。

作为拉伸方法，可以采用已知的拉伸方法，包括采用扩幅机作

横向拉伸、采用转轴作纵向拉伸、及自由端单向拉伸、及其连续的组合，例如连续的双向拉伸和同步双向拉伸，其中拉伸是同时在纵向（长度方向）和横向（宽度方向）进行，等等。

由上述方法所获得的薄膜并没有相当大的延迟，它在薄膜之平面方向中的延迟小于 20nm。当没有相当大的延迟的薄膜被用在塑料液晶显示器设备或类似设备的薄膜基片中时，如果在薄膜平面方向中的延迟超过 20nm，由于这种在液晶显示器设备中的延迟，将发生光漏，这可能引起对比度不足。薄膜在平面方向中的延迟更优选的是 10nm 或更小，再优选的是 5nm 或更小。另外，本发明的薄膜最好是在厚度方向具有 200nm 的延迟，更优选的是 100nm 或更小，再优选的是 50nm 或更小，再优选的是 25nm 或更小。

（延迟薄膜的制造）

在另一个实施例中，本发明涉及一种延迟薄膜。这里，为了方便起见，将具有 20nm 或更大延迟的薄膜称为“延迟薄膜”，以区别于具有小于 20nm 之延迟的薄膜。例如，特别是当采用“本发明的延迟薄膜”之术语时，它的含义是指具有 20nm 或更大延迟的本发明之薄膜。

接下来将说明延迟薄膜的制造方法。

当本发明的薄膜是延迟薄膜时，基本上可以采用与上述用于不具有延迟之薄膜的材料相似的材料。在上述材料之外，可以适当调整热塑性树脂 A 和 B 的混合比率，以控制延迟的测量波长相关性。

一般来说，热塑性树脂 A 的含量最好是按薄膜中总树脂重量的 5 至 95%，更优选的是重量的 5 至 65% 或重量的 75 至 95%，再优选的是重量的 5 至 60% 或重量的 80 至 95%。

热塑性树脂 B 的含量最好是按薄膜中总树脂重量的 5 至 95%，更优选的是重量的 5 至 25% 或重量的 35 至 95%，再优选的是重量的 5 至 20% 或重量的 40 至 95%。

另外，当上述的拉伸条件被适当调整时，可以容易地获得具有所需延迟的薄膜。这是因为通过调整热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的混合比率，可以控制表现延迟的趋向。

根据本说明书的描述，需要具有特定延迟之薄膜的本领域技术人员可以容易地调整热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的混合比率，并进一步调整拉伸条件，以容易地制造出具有所需延迟量的薄膜。换言之，通过适当地调整热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的混合比率适于上述不具有延迟的薄膜，可以容易地调整表现延迟的趋向。另外，适当的拉伸可以导致实现所需的延迟薄膜。

当制造延迟薄膜时，例如，可以为通过上述方法所获得的未拉伸薄膜提供均匀的延迟，通过使该薄膜至少承受由已知拉伸方法执行的单向拉伸，以找平薄膜中的树脂。采用上述方法获得的薄膜经过拉伸，得到延迟薄膜，该薄膜的优点是与常规的聚碳酸酯的延迟薄膜相比，具有低级别的延迟的测量波长相关性。另外，对于采用上述方法获得的薄膜再经过拉伸所得到的延迟薄膜，热塑性树脂 A 和 B 的混合比率可以被适当地调整，以控制延迟的测量波长相关性。

作为拉伸方法，可以使用与上述对于不具有延迟的薄膜相似的拉伸方法。

当制造热塑性树脂 A 和 B 的延迟薄膜时，可以根据目的，从大于 20nm 至 1000nm 的范围内选择延迟薄膜的延迟值。通过控制薄膜的制造条件，例如薄膜厚度、拉伸温度和拉伸比率，可以将延迟值设置为所需值。

对于那些上述内容之外的材料和制造方法，用于不具有延迟的薄膜的材料和制造方法可以被用于延迟薄膜的制造中。

（延迟薄膜的应用）

当本发明的延迟薄膜被用于 STN（超扭曲向列型）液晶显示设备中的颜色补偿时，延迟值一般是从 300nm 至 2000nm 的范围选择。另

外，当本发明的延迟薄膜被用作半波片时，延迟值一般是从 200nm 至 400nm 的范围选择。当本发明的延迟薄膜被用作四分之一波片时，延迟值一般是从 90nm 至 200nm 的范围选择。对于四分之一波片，更优选的是，延迟值是从 100nm 至 180nm 的范围选择。

与已知的聚碳酸酯的延迟薄膜相比，本发明的延迟薄膜可以获得低级别的延迟的测量波长相关性。因此，本发明的延迟薄膜可以适用于反射 TFT 液晶显示设备等等。另外，本发明的延迟薄膜的特征在于，由应力不可能改变延迟值。因此，当延迟薄膜被附着在偏振片上时，延迟不太可能被改变，而不管由偏振片的变形引起的应力。特别是，本发明的延迟薄膜适于大屏幕液晶显示器。

以下将描述没有延迟的薄膜和延迟薄膜间的共同特征。

（薄膜厚度）

本发明的薄膜厚度优选的是 20 至 300 μm ，更优选的是 30 至 200 μm ，再优选的是 50 至 100 μm 。

（透光度和雾度）

该薄膜的透光度优选的是 85% 或更多，更优选的是 88% 或更多，再优选的是 90% 或更多。该薄膜的雾度优选的是 2% 或更小，更优选的是 1% 或更小。

（表面处理方法）

含有上述热塑性树脂 A 和 B 的薄膜一般具有的表面能为 50 dyne/cm 或更小。该薄膜的表面能可采用常规方法测量。在“应用聚合体”杂志（D. K. Owens, 13 卷, p. 1741, 1969）等文章中描述了一种具体的方法。当另一薄膜或玻璃经粘合剂或胶叠压到这一具有低表面能的表面时，难以获得足够的粘合强度或胶合强度，两者有可能相互剥落。即使初始粘合强度足够大，在长期的使用中有可能降低粘合强度或胶合强度，所以两者变得有可能相互剥落。粘合强度降低的速度变化取决于环境的状况，但是在任何环境的状

况中，该粘合强度都会被降低。

因此，所获得的薄膜要在光学上承受表面处理。表面处理可以在薄膜形成后的任何时间进行。对于未拉伸薄膜，表面处理是在薄膜已形成后进行的。对于单向拉伸薄膜，表面处理可以是在拉伸前或拉伸后进行。对于同步双向拉伸薄膜，表面处理可以是在拉伸前或拉伸后进行。对于连续的双向拉伸薄膜，表面处理的进行可以是在第一次拉伸前、或第一次拉伸后及第二次拉伸前、或第二次拉伸后。对于拉伸薄膜，一般来说，表面处理最好是在拉伸后进行。

作为表面处理方法，可以采用任何已知的常规方法。这样的方法示例包括：电处理，例如电晕放电处理或电火花处理；在低压或常压下的等离子处理；在有臭氧或无臭氧的情况下进行紫外线照射处理；采用铬酸等进行酸处理；火焰处理；以及底漆处理，例如硅烷型底漆处理或钛型底漆处理等。采用这种表面活化处理，可以容易地获得一致超过 50 dyne/cm 的薄膜。

通过由以下公式（II）表示的放电量可以控制电晕放电处理的水平：

$$H=P/(LS \times M) \quad (II)$$

这里，H 表示放电量，P 表示高频功率（W），LS 表示薄膜的传送速率（m/min），M 表示放电宽度（m）。电晕放电处理的条件优选的是 10 至 500 W min/m²。考虑到生产率，放电量的上限优选的是 300 W min/m²，更优选的是 100 W min/m²。

在等离子处理中，周围的气体最好是一种单独的气体，例如氢气、碳酸氧、氮气、氩气、氦气或氧气，或者是其混合气体。常压等离子处理是优选的。一般来说，通过混合 1 至 20% 体积的一种或多种活性气体所获得的常压气体是优选的，活性气体例如有氧气、空气、或碳酸氧，以及氮气或惰性气体，例如氦气或氩气。

另外，令人惊奇的是，本发明的薄膜的特征在于，通过使该薄

膜受到碱性溶液的作用，可以增加表面能。优选的是，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化四甲基铵或类似物被用作碱性溶液的碱性成分。水或酒精（例如甲醇、乙醇或异丙醇）被用作对于碱性溶液的溶剂。碱性成分被溶解在一种单独的溶剂或混合溶剂中，以制备碱性溶液。通过使碱性溶液与薄膜表面接触并发生反应，可以增大薄膜的表面能。

因此，所获得的具有高表面能的薄膜对粘合剂和胶具有亲和力。因此，当用另一薄膜或玻璃等叠压在该薄膜上时，剥离强度很大。特别是，即使是在高温和高湿度的情况下，该薄膜仍保持很大的剥离强度这一优点。表面能的可取值的变化取决于所使用的粘合剂或胶的类型，但是优选的是 50 dyne/cm 或更多，更优选的是 55 dyne/cm 或更多。当表面能太低时，不太可能获得令人满意的粘合。尽管表面能没有特定的上限，表面能最好是 80 dyne/cm 或更小，更优选的是 70 dyne/cm 或更小，根据用于表面处理的设备和成本而定。通过适当地选择处理方法或处理条件，可以调整表面能的值。

一般来说，因此而提高的表面能会由于在常温下储存薄膜而逐渐减小，且表面处理的作用被降低。特别是在环烯型树脂的情况下，如比较示例 10 所示，在等离子处理后再储存 3 天，表面能（54 dyne/cm）被显著地降低，20 天后达到 45 dyne/cm。这就意味着难以用稳定的方式维持最佳的表面能状态。换言之，即存在这样一个问题，所获得的叠压薄膜具有可变的剥离强度。热塑性树脂 A 和热塑性树脂 B 的薄膜之特征在于，随着时间的过去，该薄膜不太可能降低表面处理的作用，能以稳定的方式维持最佳表面能。

（贴合层）

另外，在本发明的透明薄膜表面上，可以可选择地设置贴合层，例如硬贴合层。此外，在本发明的薄膜中，通过喷涂或类似方法，可以提供铟—锡氧化物或类似物的透明导体层经贴合层或不经贴合

层，所得到的薄膜可以被用作塑料液晶显示设备的电极基片或触摸屏的电极基片。优选的是，这种贴合层构成的厚度为 0.1 至 $10\mu\text{m}$ ，更优选的是 1 至 $5\mu\text{m}$ 。

贴合层的优选示例包括：三聚氰胺树脂型、丙烯酰基树脂型、聚胺酯树脂型、烷基树脂型或含氟树脂型的有机型贴合层；有机硅树脂合成物，例如，通过混合烷基三烷氧基硅烷或四烷氧基硅烷的部分水解产物和聚酯多元醇或醚化羟甲基蜜胺而获得。该贴合层也可以由硅树脂型材料制成，例如氨基硅烷或环氧硅烷的部分水解物、硅烷偶联剂及烷基三烷氧基硅烷或四烷氧基硅烷的部分水解产物，以及胶态二氧化硅和烷基三烷氧基硅烷的水解产物。

本发明的透明薄膜的一面或两面可以用这些贴合材料贴合，然后再进行热固定，以获得具有抗溶剂性膜的薄膜。在此情况中，如果同时使用温度固化催化剂，反应可以在低温下进行，因此有利于抑制薄膜的热变性。另外，最好是采用已固化层，它是通过添加光敏剂至多官能丙烯酸酯的单体或低聚体或类似物、以及采用紫外线辐射或电子束固化该单体或低聚体。

在这些贴合层中可以添加各种不同的填充物。优选的填充物的示例包括有机型填充物，例如聚甲基丙烯酸酯型、聚丙烯酸酯型、聚烯烃型、聚苯乙烯型、二乙烯基苯型、苯胍胺型，及有机硅树脂，或无机型填充物，例如二氧化硅、氧化铝和钛氧化物。

当用于液晶显示装置或类似物之显示部分中的薄膜加入填充物时，有时会在所显示的图象中辨别出闪光。在此情况中，优选的是，可以改变填充物颗粒的形状，填充物被涂上表面修饰剂，涂层的条件可以改变，或是类似的方式，以提高涂层的性能。用于显示器部分的薄膜被要求所具有的传送图象清晰度为 80% 或更大，根据 JIS K 7105 (6. 6) 的说明，采用光学梳 (0.125mm) 进行测量。

(应用)

本发明的薄膜可以是用于各种应用装置的最终产品。另一方面，该薄膜可以承受各种附加的处理，而后可用于各种应用装置。例如，该薄膜特别适用于作为光学应用装置中的光学均质薄膜、延迟薄膜、或偏振保护薄膜，例如液晶显示装置的外围设备。

实质上不具有延迟的上述薄膜适合用作光学均质薄膜、偏振器保护薄膜或类似物。

具有 20 至 1000nm 之延迟的上述薄膜适合用作延迟薄膜。

对于本发明的透明薄膜的优选应用是作为一种光学均质薄膜。另一种优选的应用是作为延迟薄膜。另外，光学均质薄膜被用于各种应用装置中。优选的应用装置之一是作为塑料液晶显示装置中的电极基片或电阻薄膜触摸屏。另一种优选的应用是作为一种偏振器保护薄膜。

当本发明的透明薄膜被用作偏振器保护薄膜时，例如，通过添加碘或染料至聚乙烯醇的拉伸薄膜，可以获得偏振器。采用适当的粘合剂，可将偏振器叠压在本发明的薄膜上，从而获得偏振片。

偏振器保护薄膜被设置在偏振器的一面或两面。一般是将偏振器保护薄膜设置在偏振器的两面。

在一个实施例中，延迟薄膜被进一步设置在包含偏振器保护薄膜的偏振片上。例如，如果在偏振器的两面都设置偏振器保护薄膜，再在所得到的结构上设置延迟薄膜，那么所获得的多层（4 层）结构按顺序包括：

- （1）偏振器保护薄膜；
- （2）偏振器；
- （3）偏振器保护薄膜；
- （4）延迟薄膜。

这种四层结构的示例包括圆形偏振片和椭圆形偏振片。

根据粘合剂的类型，本发明经表面处理的薄膜与聚乙烯醇的优

选粘合强度为 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ 或更大, 更优选的是 $100\text{ kg}/\text{cm}^2$ 或更大, 特别优选的是 $200\text{ kg}/\text{cm}^2$ 或更大。特别是, 由于本发明的薄膜具有适当的透气性, 水基聚乙烯醇型粘合剂能够适于用在该薄膜。

此外, 另一种优选的应用是作为用于记录介质的承载基片或用于记录层的薄覆盖层。这种应用的具体情况被描述在“日经微器件”(2000年7月17日, P155)刊物(由日本经济新闻公司出版)。

(示例)

以下将描述示例和比较示例。首先将说明在示例和比较示例中示出的用于测量每个物理特性值的方法。

(玻璃转变温度)

采用由精工(Seiko)仪器及电子公司制造的示差扫描热量仪(DSC), 按照 JIS K7121 的方法测量玻璃转变温度。具体来说, 将 10mg 样品放置在该 DSC 装置中, 并从室温开始以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热样品, 从而测量出该样品的玻璃转变温度。

(透光度)

按照 JIS K7105—1981 (5, 5) 所述的方法, 采用 550nm 的光测量透光度。

(雾度)

按照 JIS K7105—1981 (6, 4) 所述的方法测量雾度。

(延迟)

采用偏振显微分光光度计(TFM—120AFT, 由 ORC 制造有限公司制造), 利用波长为 514.5nm 的光测量延迟。

(在厚度方向上的延迟)

采用偏振显微分光光度计(TFM—120AFT, 由 ORC 制造有限公司制造), 利用波长为 514.5nm 的光测量延迟的角度相关性。从而获得 n_x 、 n_y 和 n_z 。进一步, 测量出薄膜的厚度 d 。根据所获得的测量值, 利用以下公式计算出在厚度方向上的延迟:

在厚度方向上的延迟 = $|(n_x + n_y)/2 - n_z| \times d$

(调整延迟)

一薄膜具有 5cm 宽及 25cm 长，其两窄端被固定，并被置于玻璃转变温度下达 1 分钟。该薄膜在长度方向上以 0.2m/min 的速度被单向拉伸，以获得拉伸率为 1.5 的拉伸薄膜。将所得到的拉伸薄膜冷却。在该拉伸薄膜的中部测量延迟。另外，对拉伸薄膜的厚度进行测量。根据拉伸薄膜中部的所测量的延迟和厚度，可以计算出当薄膜厚度为 100 μm 时的情况下的延迟。所计算出的延迟被看作是调整延迟。

(延迟的测量波长相关性)

被用于测量调整延迟的试样被用于以下过程，以确定延迟的测量波长相关性：

(1) 按照旋转分析器方法，采用偏振显微分光光度计 (TFM-120AFT，由 ORC 制造有限公司制造)，测量相对于波长为 441.6、514.5、632.8 和 780nm 的延迟值；

(2) 根据所测量的值，采用最小二乘法确定以下经验公式中的每个常量：

$$R_e = a + b/(\lambda^2 - c)$$

其中， λ 表示测量波长， R_e 表示当采用波长为 λ 的光进行测量时的延迟， a 、 b 和 c 是常量；

(3) 利用所得到的经验公式，计算出在 400nm 时的延迟值 ($R_e(400)$) 和在 550nm 时的延迟值 ($R_e(550)$)；及

(4) 根据计算出的延迟值， $R = (R_e(400)) / (R_e(550))$ ，该值被认为是测量波长相关性的标记。

(光弹性系数)

采用偏振显微分光光度计 (TFM-120AFT-PC，由 ORC 制造有限公司制造)，测量薄膜的双折射。薄膜沿光轴方向被切割成多条，每

一条的宽度为 1cm。每条薄膜在其一端被固定，在其另一端加上 50g、100g 或 150g 的负载，由此测量该条薄膜的双折射。根据其结果，计算出因单位应力导致的双折射之变化。

（撕裂扩展强度）

按照 JIS K7128（裤形方法），采用自动记录器（由 Shimadzu（岛津）公司制造）测量撕裂扩展强度。在测量中的拉伸速率为 200mm/min。在测量中采用平均厚度为 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ 的薄膜。

（耐折度）

按照 JIS C5016 的方法，利用 MIT 型耐折度测试器 D 型（由东洋精机株式会社制造）。注意，在测量中采用宽度为 15mm、长度为 200mm 及平均厚度为 $50 \pm 5 \mu\text{m}$ 的样品。

以下将通过示例对本发明进行更详细的描述

（示例 1a）

把 100 份按重量计的（按重量计为 90%）包含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺（包含按克分子量计为 50%的 N-甲基马来酰亚胺，玻璃转变温度为 157°C ）的交替共聚物以及 11 份（按重量计为 10%）包含有苯乙烯和丙烯腈（包含按重量计为 76%的苯乙烯和按重量计为 24%的丙烯腈）的热塑性交替共聚物溶解在亚甲基氯化物中，这样得到的溶液具有按重量计为 15%的固定浓度。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 140°C 的温度下干燥 10 分钟。这样获得厚度大约为 $100 \mu\text{m}$ 的未拉伸薄膜。这种未拉伸薄膜的延迟值为 8nm，透光度为 92%，雾度为 0.3%。

（示例 1b）

从示例 1a 中得到的未拉伸薄膜上剪下一块 $30\text{cm} \times 10\text{cm}$ 薄膜样

品。使用拉伸实验设备（Toyo Seiki Seisaku-sho 公司生产的 X4HD-HT 型）对样品薄膜在自由端长度方向进行单向拉伸，拉伸速率为 10cm/min.，拉伸比为 1.5，拉伸温度为 140°C。这样就能得到延迟值为 143nm 的延迟薄膜（其测量波长为 550nm）。并且计算 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ 值，以评估该延迟薄膜的波长相关性。结果， $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ 为 1.09。另外，该延迟薄膜的光弹性为 $6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$ 。

（示例 2）

从示例 1a 中得到的薄膜上剪下一块 30cm×10cm 的薄膜样品。与示例 1b 相似，对样品薄膜在自由端长度方向进行单向拉伸。拉伸比为 1.9，拉伸温度为 140°C。这样就能得到延迟值为 260nm 的延迟薄膜（其测量波长为 550nm）。计算 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ ，以评估该延迟薄膜的波长相关性。结果是 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ 为 1.09。

（示例 3a）

把 100 份按重量计的（按重量计为 91%）包含有用于示例 1a 中的异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺的交替共聚物以及 10 份（按重量计为 9%）包含有苯乙烯和丙烯腈（包含按重量计为 27%（按克分子量计为 42%）的丙烯腈）的热塑性共聚物溶解在亚甲基氯化物中，这样得到的溶液具有的固体浓度按重量计为 15%。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 140°C 的温度下干燥 10 分钟。这样得到厚度大约为 100μm 的未拉伸薄膜。这种未拉伸的薄膜的延迟值为 5nm。透光度为 92%，雾度为 0.5%。

（示例 3b）

以相似于示例 1b 的方式，对在示例 3a 中所获的样品薄膜在自

由端长度方向进行单向拉伸，拉伸比为 1.5，拉伸温度为 150°C。这样得到延迟值为 138nm 的延迟薄膜（其测量波长为 550nm）。计算 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ ，以评估该延迟薄膜的波长相关性。结果， $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ 为 1.07。另外，该延迟薄膜的光弹性为 $6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$ 。

（比较示例 1a）

采用聚碳酸酯树脂（Teijin 化学有限公司生产的 C-1400，其玻璃转变温度为 149°C）。聚碳酸酯树脂的双酚成分为双酚 A。把聚碳酸酯树脂溶解在亚甲基氯化物中，得到的溶液其固体浓度按重量计为 15%。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 120°C 的温度下干燥 10 分钟。这样获得厚度大约为 80 μm 的未拉伸薄膜。这种未拉伸薄膜的延迟值为 21nm，透光度为 90%，雾度为 0.3%。

（比较示例 1b）

从比较示例 1a 中得到的未拉伸薄膜上剪下一块 30cm \times 10cm 的薄膜样品。使用拉伸实验设备（Toyo Seiki Seisaku-sho 公司生产的 X4HD-HT）对样品薄膜进行拉伸，拉伸速率为 10cm/min.，拉伸比为 1.1，拉伸温度为 165°C。这样就能得到延迟值为 250nm 的延迟薄膜（其测量波长为 550nm）。并且计算 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ ，以评估该延迟薄膜的波长相关性。结果是 $\text{Re}(400)/\text{Re}(550)$ 为 1.16。

（示例 4）

把 100 份按重量计的包含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺（包含按分子量计为 50%的 N-甲基马来酰亚胺，玻璃转变温度为 157°C）的交替共聚物以及 33 份（按重量计为 25%）包含有苯乙烯和丙烯腈（包含按重量计为 74%的苯乙烯和按重量计为 26%的丙烯腈）的热塑

性共聚物溶解在亚甲基氯化物中，这样得到的溶液的固体浓度按重量计为 15%。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 140°C 的温度下干燥 10 分钟。再在 160°C 的条件下干燥 30 分钟。得到厚度大约为 100 μ m 的未拉伸薄膜。该未拉伸薄膜的厚度变化相对于平均厚度为 2%。这种未拉伸薄膜的延迟值为 3nm，调整延迟值为 6nm。透光度为 92%，雾度为 0.3%。该薄膜的撕裂扩展强度为 123gf/mm。耐折度为 7 次。另外，该薄膜在厚度方向的延迟值为 3nm。薄膜的玻璃转变温度为 145°C。

(示例 5 至 12 及比较示例 2 和 3)

在这些示例中得到薄膜的方式与示例 1 相似。区别仅是丙烯腈含量的重量百分比有变化以及包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性交替共聚物的含量有变化。所得到的薄膜的特性在表 2 中给出。

(比较示例 4)

以与示例 1b 相似的方式得到包含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺的交替共聚物的薄膜。但是没有使用包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性共聚物。该薄膜的特性在表 2 中给出。

(比较示例 5)

采用聚碳酸酯树脂 (Teijin 化学有限公司生产的 C-1400，其玻璃转变温度为 149°C)。把聚碳酸酯树脂溶解在亚甲基氯化物中，得到的溶液其固体浓度按重量计为 15%。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 120°C 的温度下干燥 10 分钟。获得的是厚度

大约为 $80\mu\text{m}$ 的未拉伸薄膜。这种未拉伸薄膜的延迟值为 21nm ，透光度为 90%，雾度为 0.3%。该薄膜的调整延迟值大约为 1400nm 。该薄膜的波长相关性 R 为 1.16。这样的波长相关性明显大于各示例中的波长相关性。

(示例 13)

把 75 份按重量计的包含有异丁烯和 N -甲基马来酰亚胺（包含按克分子量计为 50%的 N -甲基马来酰亚胺，玻璃转变温度为 157°C ）的交替共聚物以及 25 份按重量计的丙烯腈-苯乙烯共聚物（包含按重量计为 28%的丙烯腈）（ I/P 比=2.46）溶解在亚甲基氯化物中，这样得到的溶液其固体浓度按重量计为 15%。把该溶液流动展开在一张放在玻璃平板上的双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上。把得到的样品在室温下保持 60 分钟。然后把样品从聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上剥离下来。把样品的四边固定住，在 100°C 温度下把该薄膜干燥 10 分钟，紧接着在 140°C 的温度下干燥 10 分钟，再在 160°C 的温度下干燥 30 分钟。获得薄膜。该薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 4nm 。这种薄膜的延迟值在薄膜的厚度方向也为 4nm ，透光度为 92%，雾度为 0.3%。这种薄膜的玻璃转变温度为 147°C 。该薄膜在 MD 方向（流动展开方向）的耐折度为 5 次，在 TD 方向（垂直于流动展开方向）的耐折度为 6 次。这种薄膜在 MD 方向的撕裂扩展强度为 79gf/mm ，薄膜在 TD 方向的撕裂扩展强度为 76gf/mm 。注意，在此把流动展开方向称为“MD 方向”，把垂直于该流动展开方向的方向称之为“TD 方向”。

(示例 14)

薄膜的生产方式与示例 13 中的相似，在 160°C 温度下，薄膜在 MD 方向被拉伸 1.5 倍。该薄膜的雾度为 0.4%，薄膜具有的延迟值在薄膜的平面方向为 5nm ，在薄膜的厚度方向的延迟值为 7nm 。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 5 次，在 TD 方向为 173 次。该薄膜的撕裂扩

展强度在 MD 方向为 62gf/mm，在 TD 方向为 177gf/mm。

(示例 15)

采用与示例 13 中相似的方式生产薄膜，在 160°C 温度下，将该薄膜在 MD 方向上拉伸 1.5 倍。然后在 160°C 温度下，将薄膜在 TD 方向拉伸 1.5 倍。该薄膜的雾度为 0.4%。该薄膜在平面方向上的延迟为 4nm，在薄膜的厚度方向上的延迟值为 11nm。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 161 次，在 TD 方向为 133 次。这种薄膜的撕裂扩展强度在 MD 方向为 151gf/mm，在 TD 方向为 148gf/mm。

(示例 16 至 18 及比较示例 6)

采用与示例 14 中相似的方式获得薄膜，但改变了包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性共聚物按重量计的份数的和拉伸条件。表 3 示出了该薄膜的成分组合及拉伸条件。表 4 中示出了所得到的薄膜的特性。

(示例 19)

利用 100 份按重量计的（按重量计为 70%）由异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺（按克分子量计为 50%的 N-甲基马来酰亚胺，玻璃转变温度为 157°C）组成的交替共聚物以及 43 份（按重量计为 70%）由苯乙烯和丙烯腈（包含按重量计为 73%的苯乙烯和按重量计为 27%的丙烯腈）组成的热塑性共聚物，采用与示例 1a 相似的方式生成薄膜。

从得到的薄膜上剪下一块 30cm×10cm 样品薄膜。使用拉伸实验设备（Toyo Seiki Seisaku-sho 公司生产的 X4HD-HT）对样品薄膜在自由端长度方向进行单向拉伸，拉伸速率为 10cm/min.，拉伸比为 1.5，拉伸温度为 150°C。所得到的单向拉伸的薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 3nm，在薄膜的厚度方向的延迟为 3nm。该薄膜具有的透光度为 92%，雾度为 0.4%。该拉伸后的薄膜的厚度为 45μm，它在垂直于拉伸方向的撕裂扩展强度为 192gf/mm，在拉伸方向上的

耐折度为 218 次（这里的拉伸方向是该样品的长度方向）。

（示例 20）

采用与示例 19 相似的方式获得单向拉伸薄膜。然后，在垂直于以前之拉伸方向的方向对薄膜进行拉伸。这样就得到连续双向拉伸薄膜，该薄膜的厚度为 $50\mu\text{m}$ 。该薄膜的撕裂扩展强度在垂直于第二次拉伸方向为 151gf/mm 。薄膜的耐折度为 121 次。该薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 3nm ，在薄膜的厚度方向也为 3nm 。

（示例 21 至 24）

采用与示例 19 中类似的方式获得薄膜，区别在于丙烯腈的含量以及包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性共聚物的含量有变化。以类似于示例 20 的方式，在薄膜的玻璃转变温度下，对每一薄膜进行连续双向拉伸，拉伸比为 1.5。所获得的薄膜的特性在表 5 中给出。表 5 中的撕裂扩展强度表示在垂直于第二次拉伸方向之方向上的撕裂扩展强度之值。表 5 中的耐折度表示在第二次拉伸方向即样品的长度方向所测量的耐折度之值。

（示例 25）

以类似于示例 19 中的方式对薄膜进行单向拉伸，拉伸比为 2，获得拉伸薄膜。但改变了丙烯腈的含量以及包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性共聚物的含量。该拉伸薄膜具有 $55\mu\text{m}$ 的厚度及延迟。表 5 中给出了该薄膜的特性。

（示例 26）

把 100 份按重量计的（按重量计为 70%）包含有异丁烯和 N-甲基马来酰亚胺（包含按克分子量计为 50%的 N-甲基马来酰亚胺，玻璃转变温度为 157°C ）的交替共聚物以及 43 份（按重量计为 30%）包含有苯乙烯和丙烯腈（包含按重量计为 73%的苯乙烯和按重量计为 27%的丙烯腈）的热塑性共聚物进行熔化搅拌并制成颗粒状。把这些颗粒放进具有 T 形模的熔化挤压机中，获得厚度为 $100\mu\text{m}$ 的薄

膜。该薄膜的延迟值为 8nm，薄膜的调整延迟值为 38nm。该薄膜具有的透光度为 92%，雾度为 0.7%。该薄膜的撕裂扩展强度为 123gf/mm，耐折度为 7 次。该薄膜的玻璃转变温度为 137°C。

(示例 27 至 31 及比较示例 7 至 9)

以类似于示例 26 中的方式获得薄膜。区别在于丙烯腈的含量以及包含有苯乙烯和丙烯腈的热塑性树脂的含量有变化。所获得的薄膜的特性在表 4 中示出。

(示例 32)

在 160°C 的温度下，对在示例 27 中得到的薄膜在 MD 方向（流动展开方向）进行 1.5 倍的拉伸。该薄膜的表面能为 46dyne/cm。

用 25cm 长的放电棒对该薄膜进行电晕处理，条件是：40V、3A、1m/min 的线速度。所得到的薄膜的雾度为 0.4%。这种薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 5nm，在薄膜的厚度方向为 7nm。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 5 次，在 TD 方向（垂直于流动展开方向之方向）为 173 次。该薄膜的撕裂扩展强度在 MD 方向为 62gf/mm，在 TD 方向为 177gf/mm。该薄膜的光弹性为 $6 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyn}$ 。经过电晕处理后的薄膜在储存 3 天后，该薄膜的表面能为 56dyne/cm。将该薄膜长时间放置在室温条件下。在 10 天后，该薄膜的表面能为 54dyne/cm。在 20 天后，该薄膜的表面能为 54dyne/cm。在 70 天后，该薄膜的表面能为 53dyne/cm。这表明，所得到的薄膜的表面能在相当长一段时间是稳定的。

(示例 33)

用与示例 32 中类似的方法生产未拉伸薄膜，在 160°C 的温度下，将该薄膜在 MD 方向进行 1.5 倍的拉伸。然后，在 160°C 的温度下，在 TD 方向进行 1.5 倍的拉伸。该薄膜的表面能为 46dyne/cm。

用常压下混合气体之等离子对该薄膜进行处理达 10 秒钟，该混合气体具有相等体积的氩气和氦气，及 2% 的氧气，采用 5kHz-150w 的

高频电源。所得到的薄膜的雾度为 0.4%。该薄膜的延迟值在该薄膜的平面方向为 4nm, 在厚度方向为 11nm。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 161 次, 在 TD 方向为 133 次。这种薄膜的撕裂扩展强度在 MD 方向为 151gf/mm, 在 TD 方向为 148gf/mm。在所获得的薄膜储存 3 天后, 该薄膜的表面能为 59dyne/cm。在室温条件下把该薄膜长时间储存。10 天后, 该薄膜的表面能为 57dyne/cm。20 天后, 该薄膜的表面能为 55dyne/cm。70 天后, 该薄膜的表面能为 54dyne/cm。因此, 这样得到的薄膜的表面能在相当长一段时间是稳定的。

(比较示例 10)

把环烯类树脂 (Nippon Zeon 公司生产的 ZEONOR 1420R) 溶解到二甲苯中得到一种胶浆 (dope), 其树脂浓度按重量计为 35%。采用棒式涂层器 (bar coater) 把该胶浆涂到双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜上, 再在室温条件下保存 60 分钟, 紧接着在 80°C 的温度下干燥 12 分钟, 从而得到薄膜 (T_g (玻璃转换温度)=127°C。)

在 150°C 的温度下, 对所得到的薄膜在 MD 方向拉伸 1.5 倍。所得到的薄膜的雾度为 0.4%。该薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 38nm, 在薄膜的厚度方向为 66nm。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 216 次, 在 TD 方向为 389 次。这种薄膜的撕裂扩展强度在 MD 方向为 178gf/mm, 在 TD 方向为 210gf/mm。该薄膜的光弹性为 $5 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{dyne}$ 。薄膜的表面能为 42dyne/cm。

与示例 33 相似, 对该薄膜进行等离子处理。在等离子处理的 3 天后, 所得到的薄膜的表面能为 54 dyne/cm。该薄膜被长时间放置在室温条件下, 10 天后, 该薄膜的表面能为 47 dyne/cm。20 天后, 该薄膜的表面能为 45dyne/cm。70 天后, 该薄膜的表面能为 44dyne/cm。因此, 所得到的薄膜的表面能被显著降低。

(示例 34)

按照示例 27 的方式得到宽 450nm、长 200m 的薄膜卷。在 150°C

的温度下，使用 6 个辊子，每个辊子之间的间隔为 1cm，对这卷薄膜在长度方向进行 2 倍的拉伸。在 150°C 的温度下，使用扩幅机对所得到的薄膜再做 2 倍的拉伸。该薄膜的表面能为 46dyne/cm。取聚乙烯和部分皂化的醋酸乙烯酯的复合薄膜，将厚度为 50 μ m 的该复合薄膜附着在该薄膜的一面，作为保护膜。

另外，让附着后的薄膜以 1.8m/min 的线速度在常压下通过等离子混合气体，该混合气体具有等体积的氩气和氮气，及 2%的氧气，并采用 5kHz-150w 的高频电源，这样就对该薄膜的一面进行了表面处理。

所得到的薄膜的雾度为 0.8%，这种薄膜的延迟在薄膜的平面方向为 0 nm，在薄膜的厚度方向也为 0nm。该薄膜的耐折度在 MD 方向为 112 次，在 TD 方向为 145 次。该薄膜的撕裂扩展强度在 MD 方向为 252gf/mm，在 TD 方向为 194gf/mm。所得到的薄膜储存 3 天后，该薄膜的表面能为 60dyne/cm。把该薄膜长时间放置在室温条件下，结果，10 天后，该薄膜的表面能为 55dyne/cm。20 天后，该薄膜的表面能为 54dyne/cm。70 天后，该薄膜的表面能为 54dyne/cm。因此，所得到的薄膜的表面能在很长时间内是稳定的。

(示例 35)

对示例 18 中获得的薄膜进行表面能测量，该薄膜的表面能为 46 dyne/cm。

按照示例 32，把示例 18 中得到的薄膜的一面进行电晕处理。结果得到的薄膜的雾度为 0.5%。这种薄膜的延迟值在薄膜的平面方向为 4nm，在薄膜的厚度方向为 28nm。处理后该薄膜的机械强度和处理前基本相同。在该薄膜储存 3 天后，该薄膜的表面能为 58dyne/cm。把该薄膜长时间放置在室温条件下。10 天后，该薄膜的表面能为 54dyne/cm。20 天后，该薄膜的表面能为 53dyne/cm。70 天后，该薄膜的表面能为 52dyne/cm。因此，这样得到的薄膜的表

面能在很长时间内是稳定的。

(示例 36)

在示例 32 那样的条件下，把示例 1b 中所得到的延迟薄膜进行电晕处理。结果，该薄膜经电晕处理之表面的表面能为 56dyne/cm。把偏振片的偏振轴与经电晕处理的延迟薄膜的慢轴成 45°放置。把偏振片放置在该经电晕处理的表面上，两者之间采用丙烯酸酯类粘合剂相互粘连。这样就得到圆形的偏振片。将该圆形偏振片放置在温度为 40°C、湿度为 95%的环境中达 70 天。没有发现在该偏振片和该延迟薄膜的界面之间的剥离。

表1

脲单元 含量 (重量百 分比)	树脂β 含量 (重量百 分比)	拉伸温度 ℃	拉伸比 倍数	透光度 (%)	雾度 (%)	延迟 (nm)	波长 相关性 R	光弹性 cm^2/dyn
示例1a	24	10	—	92	0.3	8	—	—
示例1b	24	10	1.5	—	—	—	1.09	6×10^{-13}
示例2	24	10	1.9	—	—	—	1.09	—
示例3a	27	9	—	92	0.5	5	—	—
示例3b	27	9	1.5	—	—	138	1.07	6×10^{-13}
比较示例1a	—	0	—	90	0.3	21	—	—
比较示例1b	—	0	1.1	—	—	250	1.16	—

注)*: 在热塑性树脂B中脲单元的含量

表2

	腈单元 含量 (重量百 分比)	树脂B 含量 (重量百 分比)	透光度 (%)	雾度 (%)	延迟 (nm)	在厚度方向的 延迟nm	调整 延迟 nm	波长 相关性 R
示例4	26	25	92	0.3	3	3	6	—
示例5	24	10	92	0.7	5	3	217	1.09
比较示例2	24	15	87	3.0	—	—	—	—
示例6	26	20	92	0.4	5	4	80	1.04
示例7	26	30	92	0.4	4	1	18	—
示例8	26	50	91	0.3	5	—	140	—
示例9	26	70	90	0.3	6	—	—	—
示例10	26	90	90	0.4	7	—	197	—
示例11	26	20	92	0.4	5	—	—	1.04
示例12	28	70	91	0.3	7	—	—	—
比较示例3	28	85	85	4.1	—	—	—	—
比较示例4	—	0	92	0.3	6	5	529	—
比较示例5	—	—	90	0.3	21	—	1400	1.16

表3

	树脂A: B (重量比)	在树脂β中包含单体 之腈单元的含量 (重量百分比)	拉伸条件	
			MD方向	TD方向
示例13	75:25	28	—	—
示例14	75:25	28	160°C 1.5倍	—
示例15	75:25	28	160°C 1.5倍	160°C 1.5倍
示例16	70:30	26	150°C 1.5倍	—
示例17	70:30	26	150°C 1.5倍	150°C 1.5倍
示例18	70:30	26	150°C 2.0倍	150°C 2.0倍
比较示例16	100:0	—	170°C 1.5倍	—

表4

	薄膜 厚度 (μm)	透光度 (%)	雾度 (%)	延迟 (nm)	在厚度方向的 延迟 (nm)	扩展撕裂 强度 (gf/mm) MD/TD	耐折度 (次) MD/TD
示例13	50	92	0.3	4	4	79/76	5/6
示例14	47	92	0.4	5	7	62/177	5/173
示例15	46	92	0.4	4	11	151/148	161/133
示例16	52	92	0.4	4	9	90/169	12/215
示例17	48	91	0.5	4	22	163/132	205/148
示例18	49	91	0.5	4	32	172/163	199/205
比较示例16	50	93	0.5	190	201	68/123	3/101

0.00.00.00

表6

	腈单元 含量 (重量百 分比)	树脂β 含量 (重量百 分比)	透光度 (%)	雾度 (%)	延迟 (nm)	调整 延迟 nm	波长 相关性 R
示例26	27	30	92	0.7	8	38	—
示例27	24	10	92	0.7	7	246	1.09
比较示例7	24	20	88	3.5	—	—	—
示例28	27	40	92	0.8	4	80	—
示例29	27	70	90	0.8	5	178	—
示例30	27	90	90	0.4	7	197	—
示例31	26	30	92	0.6	5	—	1.04
比较示例8	29	40	85	4.0	7	—	—
比较示例9	28	85	85	5.3	—	—	—

表7

		拉伸条件		表面处理
		MD	TD	
示例32	示例27	160°C 1.5 倍	—	电晕处理
示例33	示例32	160°C 1.5 倍	160°C 1.5 倍	等离子处理
比较示例10	ZEONOR [*]	150°C 1.5 倍	—	等离子处理
示例34	示例27	150°C 2 倍	150°C 2 倍	等离子处理
示例35	示例18	150°C 2 倍	150°C 2 倍	电晕处理

注)*: 由环烯烃类树脂制成的薄膜 (由Nippon Zeon公司制造的Zeonor1420R)

0.00.12

表8

	厚度 (%)	面内延迟	在厚度方向 的延迟 m	耐折度		撕裂扩展强度		光弹性系数
				MD	TD	MD	TD	
示例32	0.4	5	7	5	173	62	177	6×10^{-11}
示例33	0.4	4	11	161	133	151	148	—
比较示例10	0.4	38	66	216	309	178	210	5×10^{-11}
示例34	0.8	0	0	112	148	252	194	—
示例35	0.5	4	28	—	—	—	—	—

表9

	表面能				
	处理前	3天后	10天后	20天后	70天后
示例32	46	56	54	54	53
示例33	46	59	57	55	54
比较示例10	42	34	47	45	44
示例34	46	60	55	54	54
示例35	46	58	54	53	52

工业适用性

本发明的效果

根据本发明，通过采用具有特定结构和成分的聚合物，获得具有较小延迟的透明薄膜。本发明的薄膜具有的优点在于不太可能发生由于分子排序调整导致的延迟。根据本发明，通过适当地调整用于薄膜中的树脂的合成比例，可以将延迟值调整到所需要的值。另外，根据本发明的一种光学薄膜，所具有的优点是可以容易地控制测量波长相关性。